



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년04월11일  
(11) 등록번호 10-1027365  
(24) 등록일자 2011년03월30일

(51) Int. Cl.

D06N 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7001528

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년08월21일

심사청구일자 2008년03월25일

(85) 번역문제출일자 2005년01월27일

(65) 공개번호 10-2005-0032097

(43) 공개일자 2005년04월06일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/010594

(87) 국제공개번호 WO 2004/018766

국제공개일자 2004년03월04일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00241906 2002년08월22일 일본(JP)

JP-P-2002-00363495 2002년12월16일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP11323740 A\*

JP2002180380 A\*

KR100180949 B1\*

US04206257 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

데이진 고도레 가부시키가이샤

일본 시마네켄 오오다시 나가하사쵸 나가하사  
이-446반찌

(72) 발명자

다케야마 나오히코

일본 시마네켄 오오다시 나가하사쵸 나가하사  
이-446반지 데이진 고도레 가부시키가이샤 나이  
오하마 다이사쿠

일본 시마네켄 오오다시 나가하사쵸 나가하사  
이-446반지 데이진 고도레 가부시키가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 한성호

(54) 피혁형 시트상물 및 그 제조 방법

### (57) 요 약

극세 섬유속을 포함하는 기체로 이루어지는 피혁형 시트상물로서, 그 기체는 (1) 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태를 갖는 제 1 기체층 및 (2) (i) 극세 섬유속으로 형성되는 제 2 기체층 (A) 또는 (ii) 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않지만, 그 섬유속의 외주를 포위하는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적이 큰 구조 형태를 갖는 제 2 기체층 (B)로 이루어지고, (3) 제 1 기체층과 제 2 기체층은 두께 방향을 따라 구조 형태가 연속적으로 변화하고 있는 것을 특징으로 하는 피혁형 시트상물.

**특허청구의 범위**

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

**삭제****청구항 17**

극세 섬유속을 포함하는 기체로 이루어지는 피혁형 시트상물로서, 그 기체는

- (1) 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태를 갖는 제 1 기체층 및
- (2) 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않지만, 제 1 기체층에 비하여 그 섬유속의 외주를 포위하는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적이 큰 구조 형태를 갖는 제 2 기체층 (B) 으로 이루어지고,
- (3) 제 1 기체층과 제 2 기체층 (B) 은 두께 방향을 따라 제 1 기체층의 구조 형태와 제 2 기체층 (B) 의 구조 형태가 연속적으로 변화하고 있고,
- (4) 기체는 직편물을 포함하지 않는 부직포이고,
- (5) 그 극세 섬유속은, 용제 용해성이 다른 2 또는 그 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로부터 해 성분을 용해 제거한 것으로서,
- (6) 제 1 기체층에 고분자 탄성체 (b) 가 사용되고, 그 고분자 탄성체 (b) 로 이루어지는 필름의, 해도형 섬유의 해 성분만을 용해하는 용제 중에서의 면적 팽윤율이 2 ~ 160 % 이고, 용제 제거 후의 면적 변화율이 용매가 사용되기 전의 면적의 5 % 이하인 것을 특징으로 하는 피혁형 시트상물.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서, 그 제 1 기체층측의 표면은 충실 표피층, 다공질 표피층 또는 충실층 및 다공질층으로 이루어지는 복합 표피층인 표피층이 형성되어 있는 피혁형 시트상물.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서, 그 표피층은 두께가 1~200 $\mu\text{m}$  인 피혁형 시트상물.

**청구항 20**

제 17 항에 있어서, 그 제 1 기체층측의 표면은 스웨이드조 표면이 형성되어 있는 피혁형 시트상물.

**청구항 21**

제 17 항에 있어서, 제 1 기체층 및 제 2 기체층의 합계 두께가 0.2~5 $\text{mm}$  인 피혁형 시트상물.

**청구항 22**

제 17 항에 있어서, 그 피혁형 시트상물의 표면에 대한 각 단면에 있어서, 제 1 기체층에 있어서의 섬유속의 외주를 포위하는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적에 대한 섬유속이 차지하는 면적이 40~80% 인 피혁형 시트상물.

**청구항 23**

제 17 항에 있어서, 그 피혁형 시트상물의 표면에 대한 각 단면에 있어서, 제 2 기체층에 있어서의 섬유속의 외주를 포위하는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적에 대한 섬유속이 차지하는 면적이 40% 미만인 피혁형 시트상물.

**청구항 24**

제 17 항에 있어서, 그 제 1 기체층은 극세 섬유속과 고분자 탄성체의 비율이 중량으로 10:90~50:50 의 범위인 피혁형 시트상물.

**청구항 25**

제 17 항에 있어서, 그 극세 섬유속은 평균 섬도 0.0001~0.1dtex 의 극세 섬유의 10~10,000 개의 집속체인 피

혁형 시트상물.

### 청구항 26

제 17 항에 있어서, 그 제 1 기체층에 있어서의 고분자 탄성체는 톨루엔에 대한 용해율이 15 중량% 이하의 폴리우레탄인 피혁형 시트상물.

### 청구항 27

제 17 항에 있어서, 그 제 1 기체층에 있어서의 고분자 탄성체는 다공질 탄성체인 피혁형 시트상물.

### 청구항 28

(i) 용제 용해성이 다른 2 또는 그 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로 형성된 시트로서, 직편물을 포함하지 않는 부직포 구조의 시트 중에, 고분자 탄성체 (a) 용액을 함침시켜 고분자 탄성체를 응고하여 섬유 시트 기재를 얻고,

(ii) 이 시트 기재의 표면에 그 표면층에 있어서의 해도형 섬유를 공극없이 포위하는 고분자 탄성체 (b)로 이루어지는 표면층을 형성시키고, 이 때 그 고분자 탄성체 (b)로 이루어지는 필름의, 해도형 섬유의 해 성분만을 용해하는 용제 중에서의 면적 팽윤율이 2 ~ 160 % 이고, 용제 제거 후의 면적 변화율이 용매가 사용되기 전의 면적의 5 % 이하이고,

(iii) 이어서 해도형 섬유의 해 성분을 용해할 수 있는 용제를 사용하여 해 성분을 용해 제거하는 각 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 피혁형 시트상물의 제조 방법.

### 청구항 29

제 28 항에 있어서, 그 고분자 탄성체 (a) 및 (b)는 톨루엔에 대한 용해율이 15 중량% 이하의 폴리우레탄인 피혁형 시트상물의 제조 방법.

### 청구항 30

제 28 항에 있어서, 그 고분자 탄성체 (a) 및 (b)는, 그 필름을 용제인 톨루엔에 팽윤하여, 톨루엔이 제거된 후의 면적 변화율이, 톨루엔이 사용되기 전의 면적에 대해 5% 이하인 피혁형 시트상물의 제조 방법.

### 청구항 31

제 28 항에 있어서, 그 섬유 시트 기재의 표면에서의 고분자 탄성체 (b)로 이루어지는 표면층의 형성은 라미네이트법에 의한 피혁형 시트상물의 제조 방법.

### 청구항 32

제 28 항에 있어서, 섬유 시트 기재가, 해도형 섬유의 해 성분을 제거하는 공정에서 수축하는 것인 피혁형 시트상물의 제조 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 피혁형 시트상물(狀物) 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 본 발명은 고품위 외관을 가지면서 은면(銀面)의 땅김감이 없는 소프트한 은 부착조 피혁형 시트상물이고, 천연 피혁에 유사한 은면의 감촉을 갖고 또한 절곡시의 잔주름 외관을 갖는 은 부착조의 인공 피혁형 시트상물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 신장 억제감이 강함에도 불구하고, 소프트하고 또한 저반발인 천연 피혁의 물성에 유사한 인공 피혁형 시트상물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0003] 천연 피혁의 대체물로서, 섬유와 고분자 탄성체를 사용한 인공 피혁이 피혁형 시트상물로서 널리 사용되고

있다. 그러나, 특히 은면을 갖는 은 부착조 인공 피혁은 천연 피혁에 비하여 물성면에서는 우수하지만, 외관이나 질감면에서는 불충분한 점이 있었다.

[0004] 예를 들어 은 부착조 인공 피혁으로서는 극세 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 기체 상에, 습식 응고법에 의한 다공 폴리우레탄층을 표피로서 부여한 인공 피혁 (예를 들어 일본 공개특허공보 평8-41786호)이나, 통상의 충실 고분자 탄성체를 라미네이트법이나 그라비아법에 의해서 표피로서 도포한 인공 피혁이 알려져 있다.

[0005] 그러나, 습식 응고법에 의한 다공 폴리우레탄층을 사용한 경우에는 표피층 내의 섬유를 폴리우레탄이 충분히 포위하지 않아, 폴리우레탄층에 기체를 구성하는 섬유 보풀을 억제하는 기능이 약하다는 문제나, 그 보풀을 억제하거나 접착 등의 물성을 향상시키기 위해서 두꺼운 표피층으로 한 경우, 고무와 같은 질감으로 되어 좌굴이 크다는 문제가 있었다.

[0006] 또한, 통상의 충실 고분자 탄성체를, 라미네이트법이나 그라비아법을 이용하여 섬유를 포함하는 기체 상에 직접 도포한 경우에는 표면에 존재하는 고분자 탄성체와 섬유가 접착하고 있기 때문에, 그 접착면에서는 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 고밀도의 변형되기 어려운 층이 발생하여 땅김감이 발생된다는 문제가 있었다.

[0007] 한편, 습식 응고법에 의한 다공 폴리우레탄층을 사용한 경우에서도, 그 표면에는 습식 응고 특유의 피막층이 형성되어, 통기, 투습이 얻어지기 어렵다는 문제가 있었다. 그래서, 예를 들어 국제 공개 제94/20665호 팜플렛에는 습식 다공층 표면을 형성하는 고분자 탄성체의 양(良)용제를 표면에 도포하여, 인공 피혁의 표면에 개방구멍을 형성시키는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이러한 인공 피혁에서는 표면에 개공부를 갖는 충실층을 형성할 수는 있지만, 표피층은 습식법으로 형성된 다공이기 때문에, 삼각 형상 등의 다양한 크기, 형상의 다공이고, 다공층을 얇게 할 수 없어, 고분자 탄성체의 질감이 강한 것으로 된다는 문제가 있었다. 또한, 그 개공부는 비교적 크고 충실층도 얇기 때문에, 내수압이 열등하다는 문제가 있었다.

[0008] 또한, 통상의 충실 고분자 탄성체를, 라미네이트법이나 그라비아법을 사용하여 섬유를 포함하는 기체 상에 직접 도포한 경우에는 표면에 존재하는 고분자 탄성체와 섬유가 접착하고 있기 때문에, 그 접착면에서는 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 고밀도의 변형되기 어려운 충실층이 발생하여 땅김감이 발생되는 동시에 통기 및 투습이 나쁘다는 문제가 있었다.

[0009] 한편, 인공 피혁은 천연 피혁에 비하여 물성면의 우위성을 비교적 얻어지고 있지만, 외관이나 질감면에서는 고급 천연 피혁의 레벨에 이르지 못하고 있는 실정에 있었다. 그리고 외관에 있어서는 그것을 해결하기 위해서 다양한 마무리 방법 등이 연구되어, 천연 피혁에 유사한 물(物)이나 나아가서는 천연 피혁에서는 나타낼 수 없었던 외관이 다수 제안되어 있다. 그러나 질감면에 있어서는, 다양한 연구가 이루어져 대단히 부드러운 것도 제안되어 있기는 하나, 우수한 천연 피혁이 갖는 특성인 저반발이며 흐물흐물한 느낌이 있는 매우 부드러운 물은 아직 얻어지고 있지 않다.

[0010] 예를 들어 일본 특허 제3155135호에서는 적어도 2 종류의 고분자 중합체로 이루어지는 극세화 가능한 복합 섬유로 웹을 형성하고, 그 웹의 두께 방향으로 니들 편침을 실시하여 엉킹 섬유질 기재를 제조하고, 그 엉킹 섬유질 기재에 고분자 탄성체를 함침, 응고시킨 후, 그 엉킹 섬유질 기재를 구성하는 복합 섬유를 극세화하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이러한 방법으로 얻어진 피혁형 시트상물은 부드럽기는 하나, 함침된 고분자 탄성체의 특성 때문에 반발감이 있는 고무와 같은 질감으로 되어, 천연 피혁이 갖는 우수한 질감인 저반발이며 흐물흐물한 느낌이 있는 매우 부드러운 질감을 갖는 시트상물은 실현할 수 없었다.

### 발명의 상세한 설명

[0011] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0012] 그래서, 본 발명의 제 1 목적은 상기 종래의 은 부착조 피혁형 시트상물에서는 가질 수 없었던 고품위 외관을 가지면서 은면의 땅김감이 없는 소프트한 은 부착조 피혁형 시트상물로서, 천연 피혁에 유사한 은면의 감촉과, 절곡시의 잔주름 외관을 갖는 은 부착조 피혁형 시트상물 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 제 2 목적은 종래의 은 부착조 피혁형 시트상물에서는 가질 수 없었던 통기, 투습 및 고품위 외관을 갖는 은 부착조 피혁형 시트상물 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 제 3 목적은 종래의 피혁형 시트상물에서는 가질 수 없었던 투습, 내수압 및 질감이 우수한 피혁형 시트상물 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 제 4 목적은 종래의 피혁형 시트상물에서는 가질 수 없었던 신장 억제감이 강함에도 불구하고, 소프

트하고 또한 저반발인 천연 피혁의 물성에 유사한 피혁형 시트상물 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 과제를 해결하기 위한 수단

본 발명자들의 연구에 따르면, 상기 본 발명의 목적은 하기 피혁형 시트상물 - (I) 및 피혁형 시트상물 - (II)에 의해서 달성된다는 것이 알려졌다.

[0018] 피혁형 시트상물 - (I)

극세 섬유속을 포함하는 기체로 이루어지는 피혁형 시트상물로서, 그 기체는

(1) 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태를 갖는 제 1 기체층 및

(2) 극세 섬유속으로 실질적으로 형성되는 구조 형태를 갖는 제 2 기체층 (A)로 이루어지고

(3) 제 1 기체층과 제 2 기체층 (A)은 두께 방향을 따라 제 1 기체층의 구조 형태와 제 2 기체층 (A)의 구조 형태가 연속적으로 변화하고 있는 것을 특징으로 하는 피혁형 시트상물 - (I)

[0023] 피혁형 시트상물 - (II)

극세 섬유속을 포함하는 기체로 이루어지는 피혁형 시트상물로서, 그 기체는

(1) 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태를 갖는 제 1 기체층 및

(2) 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않지만, 제 1 기체층에 비하여 그 섬유속의 외주를 포위하는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적이 큰 구조 형태를 갖는 제 2 기체층 (B)으로 이루어지고,

(3) 제 1 기체층과 제 2 기체층 (B)은 두께 방향을 따라 제 1 기체층의 구조 형태와 제 2 기체층 (B)의 구조 형태가 연속적으로 변화하고 있는 것을 특징으로 하는 피혁형 시트상물 - (II)

상기 본 발명의 피혁형 시트상물 - (I) 및 (II)는 모두 제 1 기체층 및 제 2 기체층으로 구성되고, 양 시트상물은 제 1 기체층의 구조 형태가 같은 점에서 공통하고 있다. 즉, 제 1 기체층은 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태이다.

[0029] 이 제 1 기체층에 있어서의 구조 형태는 피혁형 시트상물을 그 표면에 대하여 직각 방향으로 커트하였을 때의 그 단면을 전자 현미경 사진으로 찍어, 그 사진에 의해 판정할 수 있다.

[0030] 다음에 본 발명의 피혁형 시트상물 - (I) 및 (II)에 관해서, 그것들의 구조 및 제조 방법에 관해서 더욱 상세히 설명한다. 먼저 피혁형 시트상물 - (I)에 관해서 설명하고, 이어서 피혁형 시트상물 - (II)에 관해서 설명한다.

[0031] 또, 본 명세서에서, 하기 용어는 각각 다음과 같은 의미를 갖는다.

[0032] (i) 피혁형 시트상물 또는 시트상물

[0033] 극세 섬유속 및 고분자 탄성체로 형성되고, 본 발명의 제 1 기체층 및 제 2 기체층으로 이루어지는 것을 의미한다. 따라서 피혁형 시트상물 - (I) 및 (II)를 포함한다. 또한 제 1 기체층의 표면측에는 표피층이 형성된 것 또는 형성되지 않는 것을 둘 다 포함한다.

[0034] (ii) 섬유 시트

[0035] 용제 용해성이 다른 2 또는 그 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로 형성된 시트를 의미한다. 시트는 예를 들어 해도형 섬유로 이루어지는 부직포 형태이고, 고분자 탄성체가 함침되어 있지는 않다. 또한 해도형 섬유가 극세화되어 있지도 않다.

[0036] 1) 피혁형 시트상물 - (I)의 구조 및 그 제조 방법

[0037] 피혁형 시트상물 - (I)은 하기 (1)~(3)의 요건으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0038] (1) 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유

속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태를 갖는 제 1 기체층 및

[0039] (2) 극세 섬유속으로 실질적으로 형성되는 구조 형태를 갖는 제 2 기체층 (A)로 이루어지고

[0040] (3) 제 1 기체층과 제 2 기체층 (A)는 두께 방향을 따라 제 1 기체층의 구조 형태와 제 2 기체층 (A)의 구조 형태가 연속적으로 변화하고 있다.

[0041] 상기 피혁형 시트상물 - (I) (이하 "시트상물 - (I)"로 약기하는 경우가 있다)은 극세 섬유속 및 고분자 탄성체로 형성되는 시트상물로서, 고분자 탄성체가 시트상물의 일방의 표면에 층으로서 존재하는 함침층과, 고분자 탄성체가 존재하지 않는 미함침층의 2개의 층을 갖고 있다. 이 함침층과 미함침층은, 시트상물의 표면에 대하여 각각 방향으로 커트하였을 때의 단면 사진에 의해 판별할 수 있다. 이 시트상물 - (I)의 함침층에 있어서, 극세 섬유는 접속체로서 존재하고, 그 접속체는 그 외주를 고분자 탄성체가 포위하고 또한 접속체의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태를 갖고 있다. 한편 미함침층은 고분자 탄성체가 존재하지 않으므로 실질적으로 극세 섬유속으로 형성된다.

[0042] 시트상물 - (I)에서의 극세 섬유속을 형성하는 극세 섬유는 0.2dtex 이하, 바람직하게는 0.1dtex 이하, 특히 바람직하게는 0.0001~0.05dtex의 섬도를 갖는다. 또한, 그와 같은 극세 섬유의 예로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 섬유, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 12 등의 폴리아미드 섬유를 들 수 있다. 또한 본 발명의 시트상물 - (I)에서는 이 극세 섬유가 다발로서 접합되어 있는 극세 수속으로서 섬유가 존재하고 있을 필요가 있다. 예를 들어 이러한 극세 접속 섬유로서는 용제 용해성이 다른 2성분 이상의 중합체 조성물로부터 복합 방사법 또는 혼합 방사법 등에 의해 해도형 섬유로서 방사하여 얻은 다성분 섬유의 해성분을 용해 제거하여 극세화한 섬유이다. 단, 그 극세 섬유는 다발 형상을 형성하고, 하나의 다발에 극세 섬유가 바람직하게는 10개~5,000개, 더욱 바람직하게는 100~2,000개 포함되어 있는 것이 바람직하다.

[0043] 본 발명의 시트상물 - (I)은 극세 섬유속과 고분자 탄성체로 이루어지는 것이지만, 고분자 탄성체를 함침시키는 극세 섬유를 주성분으로 하는 섬유 시트는 섬유 전부가 극세 섬유가 아니라 일부에 극세 섬유를 포함하는 것이어야 된다. 이러한 기체는 직편물일 수도 있지만, 질감을 향상시키기 위해서는 부직포가 주체이고, 직편물은 보강용으로서 일부에 포함되거나 전혀 포함되지 않는 것이 바람직하다.

[0044] 또한, 본 발명의 피혁형 시트상물 - (I)에서 사용되는 고분자 탄성체로서는 폴리우레탄 수지 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄 수지·폴리우레아 엘라스토머, 폴리아크릴산 수지, 아크릴로니트릴·부타디엔 엘라스토머, 스티렌·부타디엔 엘라스토머 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도 폴리우레탄 수지 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머 및 폴리우레탄 수지·폴리우레아 엘라스토머 등의 폴리우레탄 수지계 고분자가 바람직하다.

[0045] 이 제 1 기체층 (함침층)에 존재하는 고분자 탄성체의 100% 신장 모듈러스는 200~5,000N/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 300~4,000N/cm<sup>2</sup>이고, 특히 바람직하게는 400~3,000N/cm<sup>2</sup>이다. 100% 신장 모듈러스가 200N/cm<sup>2</sup> 미만인 경우에는 얻어진 기체는 유연성이 풍부하지만, 내열성, 내용제성 등이 감소하는 경향이 있다. 반대로 5,000N/cm<sup>2</sup>를 초과하는 경우에는 얻어진 시트상물의 질감이 딱딱해지는 경향이 있다. 고분자 탄성체의 100% 신장 모듈러스를 바람직한 범위로 조정하는 방법으로서는 예를 들어 폴리우레탄 수지 엘라스토머를 사용하는 경우, 폴리머 중의 유기 디이소시아네이트 함유량과 사슬 신장제량을 조정함으로써 용이하게 사용할 수 있다.

[0046] 또한, 이 제 1 기체층 (함침층)의 고분자 탄성체는 충실형 또는 독립 다공형인 것이 바람직하다. 습식 응고법 등에 의해서 얻어지는 연속 다공질의 경우에는 얻어진 피혁형 시트상물의 신장 억제 효과가 감소되는 경향이 있다.

[0047] 본 발명의 피혁형 시트상물 - (I)은 고분자 탄성체가 일방의 면으로부터 25μm 이상의 깊이까지 존재하는 제 1 기체층 (함침층)과, 고분자 탄성체가 존재하지 않는 제 2 기체층 (A)인 미함침층의 양방이 존재하는 것인데, 나아가서는 이 제 1 기체층 (함침층)의 두께는 표면으로부터 25~300μm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50~250μm, 가장 바람직하게는 75~200μm이다. 이 때 고분자 탄성체가 존재하는 층이 얇아지면 얻어지는 시트상물의 강도가 약해지고, 또한 가공 중의 신장 억제성도 저하되어 세로 방향으로 신장되어 버리는 등의 경향이 있다. 반면 층이 두꺼워지면 강하고 질긴 질감으로는 되지만 딱딱해지는 경향이 있다. 특히 신장 억제성이 우수한 함침층의 고분자 탄성체가 충실형이나 독립 다공형인 경우에는 연속 다공의 고분자 탄성체를 사용하는 경우보다 딱딱해지는 경향이 있으므로, 함침층은 보다 얇게 할 필요가 있다.

- [0048] 또한, 이 제 1 기체층 (함침층)에서의 섬유와 고분자 탄성체의 비율은 중량으로 5:95~95:5의 범위인 것이 바람직하고, 10:90~50:50의 범위인 것이 더욱 바람직하고, 15:85~40:60의 범위인 것이 특히 바람직하다. 이 때 고분자 탄성체의 비율이 적으면, 얻어지는 시트상물의 강도가 약해지는 경향이 있다. 반면 고분자 탄성체의 비율이 많으면, 얻어지는 시트상물의 질감은 딱딱해진다. 특히 고분자 탄성체가 충실형인 경우에는 그 특성 때문에 반발성이 강한 시트상물로 되는 경향이 있다.
- [0049] 본 발명의 피혁형 시트상물 - (I)은 섬유로 실질적으로 이루어지고 고분자 탄성체가 존재하지 않는 제 2 기체층 (A)인 미합침층이 존재한다. 본 발명에서는 제 2 기체층 (A)이 존재함으로써, 표리의 응력의 분포에 구배가 형성되고, 밸런스가 좋아져 저반발이고 매우 질감이 좋은 것이 얻어진다. 또한 제 2 기체층 (A)의 섬유의 단위 면적당 중량은 30~500g/m<sup>2</sup>의 범위에 있는 것이 바람직하고, 40~400g/m<sup>2</sup>의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하고, 50~300g/m<sup>2</sup>의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다. 제 2 기체층 (A)의 단위 면적당 중량이 낮아지면, 종래의 피혁형 시트상물과 거의 동일한 특성으로 되어, 신장 억제성과 소프트성을 양립시키기 어려운 경향이 있다. 한편, 제 2 기체층 (A)의 단위 면적당 중량이 지나치게 높아지면 부직포와 차이가 적어져 신장 억제성이 저하되는 경향이 있다.
- [0050] 본 발명의 피혁형 시트상물 - (I)은 상기한 바와 같은 제 1 기체층인 함침층과 제 2 기체층 (A)인 미합침층으로 이루어지는 것인데, 그 가장 특징적인 점은 제 1 기체층 내에서는 극세 섬유가 섬유속 상태로 존재하고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고는 있지만, 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태를 갖는 것이다.
- [0051] 본 발명과 달리, 함침층 내에 극세 섬유가 섬유속이 아니라 그대로 극세 단섬유의 상태로 침입하고 있는 경우에는 극세 단섬유가 고분자 탄성체 중에 치밀하게 존재하고, 극세 단섬유에 보강된 고분자 탄성체가 딱딱하게 변형되기 어려운 것으로 되기 쉽다. 또한, 가령 섬유와 고분자 탄성체를 어떠한 수단으로 비접합화하였다 하더라도, 극세 단섬유의 상태로 침입하고 있는 경우에는 극세 섬유와 고분자 탄성체의 거리가 짧아 섬유의 자유도가 낮아지고, 상당히 딱딱한 구조물인 층이 형성되는 경향이 있다. 이에 비해 본 발명과 같이 극세 섬유가 섬유속으로 존재하는 경우에는 섬유속 내의 섬유 밀도가 높아지는 만큼 전체 섬유의 단위 면적당 중량에 비해 섬유간 공극이 커져, 고분자 탄성체가 큰 뎅어리로 존재하여, 탄성체로서의 성질이 강하게 발현되어 변형되기 쉬워진다. 또한, 본 발명에서는 고분자 탄성체는 섬유속을 포위하고 섬유속 내부에 고분자 탄성체가 존재하지 않으므로, 극세 섬유속과 고분자 탄성체 사이의 거리가 크고, 섬유속의 자유도가 커 보다 유연한 구조물로 되어, 유연한 질감을 실현할 수 있는 것이다.
- [0052] 본 발명의 피혁형 시트상물 - (I)에서는 고분자 탄성체가 섬유속을 포위하고 있으므로, 시트상물의 작은 변형 시에는 고분자 탄성체만이 변형하여 작은 응력만 발생되지만, 추가적인 변형시에는 보강 섬유인 섬유속에 변형이 전달되어 큰 응력이 발생된다. 이러한 현상이 발생되기 위해서는 섬유속이 고분자 탄성체에 충분히 둘러싸여 있을 필요가 있고, 될 수 있으면 그 단면이 거의 원형인 것이 바람직하다. 예를 들어 섬유속 주변의 고분자 탄성체에 균열이 존재하거나, 그 섬유속 주위의 공간에, 섬유속에 대해 응력이 전해지기 어려운 부분이나 방향이 존재하면, 시트상물이 크게 변형하였을 때에만 섬유속과 고분자 탄성체의 복합 효과가 발생되므로 바람직하지 못하다.
- [0053] 또한 피혁형 시트상물 - (I)의 표면에 대한 직각 단면에 있어서 섬유속을 포위하고 있는 고분자 탄성체의 공극 공간을, 극세 섬유속이 면적으로 하여 40~80% 차지하고 있는 것이 바람직하고, 45~70% 차지하고 있는 것이 더욱 바람직하고, 45~60%를 차지하고 있는 상태가 가장 바람직하다. 섬유속 주변의 공극 공간이 지나치게 크면 섬유속으로 응력이 전해지기 어렵고, 신장 억제감이 낮은 것으로 되는 경향이 있고, 반대로 공극 공간이 지나치게 작으면 딱딱해지는 경향이 있다. 섬유속과 고분자 탄성체가 이러한 구조 형태를 취하기 위해서는, 극세 섬유속과 고분자 탄성체로 이루어지는 제 1 기체층은 충실층인 것이나, 또는 공극이 연속하지 않는 독립 다공 구조를 취하는 것이 바람직하다.
- [0054] 본 발명의 피혁형 시트상물 - (I)은 그 구조상 매우 소프트하고 저반발인 것이다. 여기서, 저반발감의 대용 특성인 절곡 회복률은 75% 이하인 것이 바람직하고, 60% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 55% 이하인 것이 가장 바람직하다. 절곡 회복률은 폭 1cm의 샘플을 함침층을 하측으로 해두고, 가장자리 1cm를 180° 절곡하여 하중 9.8N을 가한 상태에서 1시간 방치하고, 하중을 제거한 후 30초 후의 회복률을, 180°를 100%로 하여 나타낸 것이고, 절곡된 상태 그대로인 경우를 0%로 한다. 이 절곡 회복률의 값이 작을수록 반발감이 없는 흐물흐물한 부드러움을 나타낸다.
- [0055] 또한, 본 발명의 피혁형 시트상물 - (I)은 그 표면이 은 부착조나 입모(立毛)를 갖는 스웨이드조나 누벼조인

것도 바람직하다. 여기서 은 부착조인 괴혁형 시트상물이란, 제 1 기체층이 시트상물의 일방의 표면측에 편재하고, 그 편재된 측의 표면이 은 부착조인 것이고, 입모를 갖는 괴혁형 시트상물이란, 제 1 기체층이 시트상물의 일방의 표면측에 편재하고, 그 편재된 표면측의 최표면이 극세 섬유를 입모시킨 것이다.

[0056] 이러한 본 발명의 괴혁형 시트상물 - (I) 은 하기 제조 방법에 의해서 얻을 수 있다. 즉, (i) 용제 용해성이 다른 2 또는 그 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로 실질적으로 형성된 섬유 시트 위에, 고분자 탄성체 용액을 일방의 표면에 도포하여 함침층을 형성시키고, 고분자 탄성체를 응고시키고, 이어서 해도형 섬유의 해 성분을 용해할 수 있는 용제를 사용하여 해 성분을 용해 제거하는 방법이나, 또는 (ii) 용제 용해성이 다른 2 또는 그 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로 이루어지는 섬유 시트 위에, 그 양면의 중심부에 미함침층이 발생되도록 고분자 탄성체 용액을 도포하여 함침층을 형성시키고, 고분자 탄성체를 응고시키고, 이어서 해도형 섬유의 해 성분을 용해할 수 있는 용제를 사용하여 해 성분을 용해 제거한 후 미함침층 부분에서 슬라이스하여 2 분할하는 방법이다.

[0057] 상기 (i) 및 (ii) 의 방법에 의해, 극세 섬유가 섬유속 상태로 존재하고, 고분자 탄성체가 그 섬유속을 포위하고는 있지만, 섬유속 내부에 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태를 갖는 제 1 기체층 및 극세 섬유로 실질적으로 형성되는 구조 형태를 갖는 제 2 기체층 (A) 으로 이루어지는 소프트하고 저반발인 괴혁형 시트상물 - (I) 을 제조할 수 있다.

[0058] 용제 용해성이 다른 2 또는 그 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로서는, 예를 들어 구체적으로는 용제 용해성이 다른 2 또는 그 이상의 성분의 중합체 조성물로부터 복합 방사법 또는 혼합 방사법 등에 의해 방사하여 해도형 섬유로 한 것이다. 이 때 도 성분의 섬도는 특별히 규정할 필요가 없지만, 바람직하게는 0.2dtex 이하, 더욱 바람직하게는 0.1dtex 이하, 특히 바람직하게는 0.0001~0.05dtex 의 섬도인 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 그와 같은 용제 용해성이 다른 2 성분 이상의 중합체 조성물의 바람직한 조합은, 불용해 성분으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르를 선정하였을 때에는 용해되기 쉬운 성분으로서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리스티렌 등의 폴리올레핀류가, 불용해 성분으로서 나일론 6, 나일론 66 또는 나일론 12 등의 폴리아미드를 선정하였을 때에는 용해되기 쉬운 성분으로서 폴리에스테르류 또는 폴리올레핀류가 바람직하게 선정된다.

[0060] 이러한 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로 실질적으로 이루어지는 섬유 시트로서는 시트상이면 특별히 제한되지 않고 각종 직편물이나 부직포의 어느 것이나 되지만, 질감면에서 부직포를 베이스로 하는 것이 바람직하다. 예를 들어 섬유를 부직포화하기 위해서는 공지된 카드, 레이어, 니들 로커, 유체 엉킴 장치 등을 사용할 수 있고, 교락 섬유 밀도가 높은 치밀하게 3 차원 엉킴된 부직포를 얻을 수 있다.

[0061] 또한, 여기서 얻어진 섬유를 그 엉킴화한 부직포의 섬유 시트를 고분자 탄성체 용액의 도포 전에, 해도형 섬유를 구성하는 해 성분의 연화 온도 이상, 도 성분의 연화 온도 미만에서, 미리 해도형 섬유로 이루어지는 시트의 표면을 프레스함으로써 두께와 표면을 조절하는 것이 바람직하다. 여기서 두께를 조절함으로써 최종적으로 얻어지는 제품의 두께를 컨트롤할 수 있다. 또한, 표면을 조절함으로써 제품면의 평활성을 컨트롤할 수도 있다. 가열과 가압의 조건을 조정함으로써, 고분자 탄성체 용액이 침투하는 정도를 조정할 수 있다. 조절된 면이 융착 등에 의해 막 등을 형성하는 경우, 고분자 탄성체 용액은 거의 침투되지 않고, 반면, 융착 등에 의해 막 등이 형성되지 않고 최표면의 섬유 밀도도 낮은 경우, 고분자 탄성체 용액은 잘 침투된다.

[0062] 본 발명에서는 이렇게 하여 얻어진 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로 이루어지는 섬유 시트의 일방의 조절된 면으로부터  $25\sim300\mu\text{m}$  의 범위에, 그 해도형 섬유를 공극없이 포위하는 고분자 탄성체를 포함하는 함침층을 형성하는 것이 필요하다. 예를 들어 섬유 시트에 대한 고분자 탄성체 용액의 침투 정도를 조정하는 등의 방법에 의해 함침층의 두께를 조정한다.

[0063] 또한, 여기서 고분자 탄성체는 일부에 기포 등의 독립 발포가 섬유 주변에 존재하는 것은 상관없지만, 기본적으로 해도형 섬유와 고분자 탄성체에는 공극이 없는 것이 바람직하다. 공극이 있는 경우에는 최종적으로 고분자 탄성체가 극세 섬유속의 외주를 잘 포위할 수 없다. 또한 섬유와 고분자 탄성체 사이에는 공극이 없는 것에 더불어 접착도 되어 있지 않는 것이 바람직하다.

[0064] 이러한 함침층을 성형하기 위해서는 고분자 탄성체 용액의 응고 방법이 건식법인 것이 바람직하다. 예를 들어 섬유 시트 위에 직접 고분자 탄성체를 도포하는 코트법이나, 전사지 상에 도포하고 나서 섬유 시트에 접착층을 함침시키는 라미네이트법 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 섬유 시트의 일방의 면으로부터 고분자 탄

성체의 유기 용제 또는 분산액 (수성 에멀전 포함) 을 도포하여 섬유 시트 중에 충분히 스며들게 한 후, 가열 건조에 의해 응고시키는 것이 바람직하다. 또한 함침 깊이를 조정하기 위해서 도포 회수는 1 회가 아니라, 복수회, 예를 들어 2~5 회로 나누어 도포, 건조를 반복하여 행함으로써, 보다 표층에 가까운 부분의 고분자 탄성체의 함침량을 높게 할 수 있어 질감을 향상시킬 수 있다.

[0065] 이 때 도포시키는 고분자 탄성체액의 고형분 농도는 5~50 중량% 인 것이 바람직하고, 7~30 중량% 인 것이 보다 바람직하고, 10~20 중량% 인 것이 가장 바람직하다. 5 중량% 보다 낮은 농도이면 고분자 탄성체 용액의 점도가 지나치게 낮아 기재 중으로 너무 많이 침투되거나 섬유 시트 표면을 흘러 균일하게 잘 침투시킬 수 없거나 하여 가공상 곤란할 뿐만 아니라, 잘 부여할 수 있었던 경우라도 그 함침층은 섬유 시트의 일방의 면으로부터 25 $\mu\text{m}$  이하가 되는 경우가 많다. 한편 고농도가 될수록 고분자 탄성체 용액의 점도가 높아지는 경향이 있고, 섬유 시트에 대한 침투 정도의 밸런스가 무너지기 쉬워, 균일하게 고분자 탄성체를 부여하기가 어려워지는 경향이 있다. 특히 고형분 농도가 지나치게 높으면 고분자 탄성체의 양이 너무 많아져 반발감이 있는 탄성이 있는 질감으로 되기 쉬워, 본 발명이 목표하는 소프트하고 저반발인 시트상물을 얻기가 어려워지는 경향이 있다.

[0066] 또한, 여기서 부여되는 고분자 탄성체 용액의 점도와 그 표면 장력에 의해서 그 섬유 시트에 대한 침투 정도를 조정할 수 있다. 고분자 탄성체 용액의 점도는 그 농도를 조정하는 것 이외에 일반적인 중점제를 사용할 수도 있다. 또한, 고분자 탄성체 용액의 표면 장력을 컨트롤하기 위해서는 그 용액 중에 여러 가지의 첨가제를 사용함으로써 조정할 수 있다.

[0067] 또한 본 발명에서는 그 함침층이 편재된 측의 표면은 괴혁형으로서 적합한 외관으로 하는 것이 바람직하고, 이 때문에 표피층을 형성시킬 수 있다. 그 방법은 공지된 모든 방법을 사용할 수 있다.

[0068] 제조 방법에서는 이어서 해도형 섬유의 해 성분을 용해하는 용제를 사용하여 그 해 성분을 제거한다. 이 용제는 극세 섬유의 도 성분을 용해하지 않아야 하고, 함침층에 사용되고 있는 고분자 탄성체를 소량이라면 용해해도 되지만, 될 수 있으면 용해하지 않는 것이 바람직하다. 이와 같이 해도형 섬유의 해 성분을 제거함으로써, 함침층에 있어서 고분자 탄성체가 도 성분의 극세 섬유와는 비접합 상태가 되는 구조가 형성된다. 보다 구체적으로는 예를 들어 도 성분에 나일론을, 해 성분에 폴리에틸렌을 사용한 경우에는 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다. 추출 효율을 높이기 위해서 가열한 용제를 사용하는 것도 바람직한 방법이다.

[0069] 또한, 본 발명의 제조 방법에서는 용제 용해성이 다른 2 또는 그 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로 이루어지는 섬유 시트에, 그 해도형 섬유를 공극없이 포위하는 그 고분자 탄성체로 이루어지는 함침층을 섬유 시트의 양방의 면으로부터 25~300 $\mu\text{m}$  의 범위로 형성하고, 이어서 해도형 섬유의 해 성분을 용해할 수 있는 용제를 사용하여 해 성분을 용해 제거한 후, 그 두께의 중앙 부분 (미함침층) 에서 슬라이스하는 방법에 관해서도 제안하고 있다.

[0070] 이 슬라이스하는 방법에 의해 높은 생산성이 얻어지는 동시에, 박지(薄地)의 가공에 있어서 안정된 높은 가공성이 얻어진다. 본 발명품의 박지의 제조에 있어서 편측만 사용하여 제조하는 방법에서는 해도형 섬유의 해 성분을 용해하는 용제를 사용하여 해 성분을 제거하는 공정에서 그 섬유 시트의 유연함 때문에 주름이 발생되거나, 기계 장력 때문에 늘어나거나 하여 가공성에 문제가 생기기 쉬운 경향이 있었다. 양면에 수지를 부여한 것은 주름이 발생되지 않고, 그 가공성은 안정되어 있다. 또한 양면 함침법에서는 공정 도중의 룰 표면에 접하는 미함침부가 존재하지 않기 때문에, 그에 따른 보풀 등의 발생이 적고, 공정 안정성이 높아지는 경향이 있다.

[0071] 여기서 얻어진 괴혁형 시트상물 - (I) 의 하나로서 입모 타입의 외관을 갖는 것은, 또한 그 함침층이 존재하는 표면에 고분자 탄성체를 그라비아 처리하거나, 베핑을 실시함으로써 기모(起毛) 가공을 실시하고, 필요에 따라 염색, 유연제 부여, 비빔 가공할 수 있다.

[0072] 한편, 얻어진 괴혁형 시트상물 - (I) 의 또 하나로서 은면 타입의 외관을 갖는 것은, 추가로 그 함침층이 존재하는 표면에 괴혁형으로서 적합한 외관을 갖는 고분자 탄성체의 표피층을 부여함으로써 제조할 수 있다. 표피층의 형성 방법으로서는 공지된 모든 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어 고분자 탄성체로 이루어지는 용액이나 분산액을, 시트상물 위에 라미네이트 또는 코팅함으로써 은 부착조인 표피층으로 할 수 있다. 또한 이렇게 하여 얻어진 은 부착조의 표면에 필요에 따라 고분자 탄성체를 그라비아 처리하거나 엠보싱 처리하여 최표면을 더 조절하는 것도 바람직하다.

[0073] 또한, 본 발명의 제조 방법에서는 이렇게 하여 얻어진 시트상물에 비빔 가공을 실시하는 것도 바람직하다.

비빔 가공의 방법으로서는 예를 들어 시트상물을 클램프에 고정하고, 일방의 클램프를 시트에 비빔 변형이 가해지도록 구동시키는 방법, 또는 2 개의 조합된 돌기를 갖는 스테이 사이에 시트상물을 통과시켜 시트상물에 돌기를 밀어넣으면서 주무르는 방법 등을 들 수 있다.

[0074] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 피혁형 시트상물 - (I)은 종래의 피혁형 시트상물에서는 가질 수 없었던 천연 피혁이 갖는 특징인 신장 억제감의 강도와 저반발이며 흐물흐물한 느낌이 있는 매우 부드러운 질감을 갖게 된다.

[0075] 2) 피혁형 시트상물 - (II)의 구조 및 그 제조 방법

[0076] 피혁형 시트상물 - (II)는 하기 (1)~(3)의 요건으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

(1) 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태를 갖는 제 1 기체층 및

(2) 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않지만, 제 1 기체층에 비하여 그 섬유속의 외주를 포위하는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적이 큰 구조 형태를 갖는 제 2 기체층 (B)로 이루어지고,

(3) 제 1 기체층과 제 2 기체층 (B)은, 두께 방향을 따라 제 1 기체층의 구조 형태와 제 2 기체층 (B)의 구조 형태는 연속적으로 변화하고 있다.

[0080] 상기 피혁형 시트상물 - (II) (이하 "시트상물 - (II)"로 약기하는 경우가 있다)는 고분자 탄성체가 극세 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 구조 형태를 갖는 제 1 기체층과, 고분자 탄성체가 극세 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않거나 제 1 기체층에 비하여 그 섬유속의 외주를 포위하는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적이 큰 구조 형태를 갖는 제 2 기체층 (B)로 이루어진다.

[0081] 이 제 1 기체층 및 제 2 기체층 (B)에서의 극세 섬유속의 외주를 포위하는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적은 시트상물의 표면에 대하여 직각 방향으로 커트하였을 때의 단면 사진으로 판별할 수 있다. 즉 제 1 기체층 및 제 2 기체층 (B)은 모두 극세 섬유속의 외주가 고분자 탄성체로 포위되어 있지만, 그 공극 공간에 대한 극세 섬유속이 차지하는 면적의 비율이 제 1 기체층의 비율보다 제 2 기체층 (B)의 비율이 크다. 바꿔 말하면 극세 섬유속의 외주를 포위하고 있는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적에 대하여 극세 섬유속이 차지하는 면적의 비율은 제 1 기체층보다 제 2 기체층 (B)이 작다.

[0082] 본 발명의 피혁형 시트상물-(II)에서의 제 1 기체층 및 제 2 기체층 (B)을 형성하는 극세 섬유속은 후술하는 피혁형 시트상물의 제조 방법으로 알 수 있는 바와 같이, 용제 용해성이 다른 2 또는 그 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유에, 해 성분을 용해하는 용제를 사용하여 해 성분을 용해 제거함으로써 형성된다.

[0083] 피혁형 시트상물 - (II)에서의 극세 섬유속의 섬유의 섬도와 종류는 전술한 시트상물 - (I)과 실질적으로 같다. 즉 시트상물 - (II)에서의 극세 섬유속을 형성하는 섬유는 0.2dtex 이하, 바람직하게는 0.1dtex 이하, 특히 바람직하게는 0.0001~0.05dtex의 섬도를 갖는다. 또한, 그와 같은 극세 섬유의 예로서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트나 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 섬유; 나일론 6, 나일론 66, 나일론 12 등의 폴리아미드 섬유를 들 수 있다. 또한 이 극세 섬유가 다발로서 집합되어 있는 극세 수속으로서 섬유가 존재하고 있을 필요가 있다. 예를 들어 이러한 극세 집속 섬유로서는 용제 용해성이 다른 2 성분 이상의 중합체 조성물로부터 복합 방사법 또는 혼합 방사법 등에 의해 해도형 섬유로서 방사하여 얻은 다성분 섬유의 해 성분을 용해 제거하여 극세화한 섬유이다. 단 그 극세 섬유는 다발 형상을 형성하고, 하나의 다발에 극세 섬유가 바람직하게는 10 개~5,000 개, 더욱 바람직하게는 100 개~2,000 개 포함되어 있는 것이다.

[0084] 극세 섬유속을 포함하는 시트란, 상기한 바와 같은 극세 섬유속을 포함한 시트상물이면 특별히 제한되지 않고, 섬유 전부가 극세 섬유속이 아니라 일부에 극세 섬유속을 포함하는 것이어도 된다. 이러한 기체로는 직편물이어도 되지만 질감을 향상시키기 위해서는 부직포가 주체이고, 직편물은 보강용으로서 일부에 포함되거나, 전혀 포함되지 않는 것이 바람직하다.

[0085] 또한, 시트상물 - (II)의 제 2 기체층 (B)는 섬유속에 고분자 탄성체를 충전한 시트상물인 것이 바람직하다. 이러한 경우의 고분자 탄성체/섬유의 비율은 30~80 중량%인 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 40~60

중량%의 범위이다.

[0086] 또한 충전되는 고분자 탄성체로서는 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄·폴리우레아 엘라스토머, 폴리아크릴산 수지, 아크릴로니트릴·부타디엔 엘라스토머, 스티렌·부타디엔 엘라스토머 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄·폴리우레아 엘라스토머 등의 폴리우레탄계 고분자가 바람직하다.

[0087] 이 때의, 제 2 기체층 (B)의 고분자 탄성체는 후에 기술하는 제 1 기체층의 고분자 탄성체와 같아도 되고 달라도 되지만, 바람직하게는 제 1 기체층의 고분자 탄성체와는 다르게 다공질 고분자 탄성체인 것이 바람직하다.

즉 이 제 2 기체층 (B)로서는 극세 섬유속과 고분자 탄성체로 이루어지는 것이, 또한 구체적으로 가장 바람직한 예로서는 고분자 탄성체가 습식 응고법에 의한 다공질 폴리우레탄인 것이다.

[0088] 상기 제 2 기체층 (B)에 사용하는 고분자 탄성체의 100% 신장 모듈러스는  $390\sim3,000\text{N/cm}^2$ 인 것이 바람직하다.

100% 신장 모듈러스가  $390\text{N/cm}^2$  미만인 경우에는 얻어진 시트상물은 유연성이 풍부하지만, 내열성 및 내용제성 등이 감소하는 경향이 있다. 반대로  $3,000\text{N/cm}^2$ 를 초과하는 경우에는 얻어진 시트상물의 질감이 딱딱해지는 경향이 있다. 고분자 탄성체의 100% 신장 모듈러스를 바람직한 범위로 조정하는 방법으로서는 예를 들어 폴리우레탄 엘라스토머를 사용하는 경우, 폴리머 중의 유기 디이소시아네이트 함유량과 사슬 신장제량을 조정함으로써 용이하게 실시할 수 있다.

[0089] 그런데 본 발명의 피혁형 시트상물 - (II)은 제 2 기체층 (B)의 표면측에 제 1 기체층을 갖는 것인데, 그 제 1 기체층에 사용하는 고분자 탄성체로서는 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄·폴리우레아 엘라스토머, 폴리아크릴산 수지, 아크릴로니트릴·부타디엔 엘라스토머, 스티렌·부타디엔 엘라스토머 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄·폴리우레아 엘라스토머 등의 폴리우레탄계가 바람직하다. 100% 신장 모듈러스는  $390\sim1,500\text{N/cm}^2$ 인 것이 바람직하다. 100% 신장 모듈러스가  $390\text{N/cm}^2$  미만인 경우에는 얻어진 피혁형 시트상물은 유연성이 풍부하지만, 내마모성, 내열성, 내용제성 등이 감소되는 경향이 있다. 반대로,  $1,500\text{N/cm}^2$ 를 초과하는 경우에는 얻어진 피혁형 시트상물의 질감이 딱딱해지는 경향이나, 내굴곡성, 저온시 경도 등의 성질이 저하되는 경향이 있다.

[0090] 또한, 제 1 기체층에 사용하는 고분자 탄성체는 내용제성이 높은 것이 바람직하다. 보다 구체적인 예를 들면,  $80^\circ\text{C}$ 의 열 톨루엔 중에 3분간 침지한 후의 중량 감소율이 15 중량% 이하인 것이 바람직하고, 10 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 7 중량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0091] 제 1 기체층에 사용되는 고분자 탄성체는 내용제성으로서 내톨루엔 용해성에 더불어, 내 DMF 용해성을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 고분자 탄성체로서는 가교 타입의 것을 들 수 있고, 예를 들어 2 액 타입의 폴리우레탄 등을 들 수 있다. 이러한 내 DMF 용해성을 가짐으로써, 제 2 기체층의 보강 등의 목적으로, DMF에 용해되어 있는 습식용의 폴리우레탄 수지 등을 임의의 단계로 처리하는 것이 가능해진다.

[0092] 본 발명의 피혁형 시트상물 - (II)는 상기한 바와 같은 제 1 기체층과 제 2 기체층 (B)로 이루어지는 것이지만, 이 시트상물 - (II)의 가장 특징적인 점은 제 1 기체층 및 제 2 기체층 (B)에 있어서 극세 섬유가 섬유속 상태로 존재하고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고는 있지만, 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않는 것이다. 반대로 극세 섬유가 섬유속이 아니라 그대로 극세 단섬유의 상태로 침입하고 있는 경우에는 극세 단섬유가 고분자 탄성체 사이에 치밀하게 존재하고, 극세 단섬유에 보강된 고분자 탄성체가 변형되기 어려운 것으로 되기 쉽다. 또한 극세 섬유와 고분자 탄성체 사이의 거리도 짧고, 섬유나 고분자 탄성체의 자유도가 낮아져, 딱딱한 구조물인 층이 형성될 수밖에 없는 경향이 있다. 이에 비하여 극세 섬유가 섬유속으로 존재하는 경우에는 고분자 탄성체가 섬유속을 포위하고, 섬유속 내부에 고분자 탄성체가 존재하지 않기 때문에, 섬유의 단위 면적당 중량에 비해 섬유간 공극이 크고, 섬유로 보강되어 있지 않은 고분자 탄성체가 비교적 큰 덩어리로 존재하여 탄성체로서의 성질이 강하게 발현되어 변형되기 쉽다. 또한, 극세 섬유와 고분자 탄성체 사이의 거리가 크고, 섬유의 자유도가 커 보다 유연한 구조물로 되어 유연한 질감을 실현할 수 있다.

[0093] 본 발명의 시트상물 - (II)에서는 고분자 탄성체가 섬유속을 포위하고 있으므로, 시트상물 - (II)의 작은 변형시에는 고분자 탄성체만 변형되어 작은 응력만 발생되지만, 큰 변형시에는 보강 섬유인 고분자 탄성체에 포위되어 있는 섬유속에 변형이 전달되어 큰 응력이 발생된다. 이러한 현상이 발생되기 위해서는 섬유속이 고분자 탄성체에 충분하게 둘러싸여 있을 필요가 있고, 될 수 있으면 그 단면이 거의 원형인 것이 바람직하다. 예를 들어 섬유속 주변의 고분자 탄성체에 균열이 존재하거나, 그 섬유속 주위의 공간에, 섬유속으로 응력이 전

해지기 어려운 부분, 방향이 존재하면, 고분자 탄성체가 크게 변형하였을 때에만 섬유의 복합 효과가 발생되므로 바람직하지 못하다.

[0094] 또한 시트상물 - (II) 의 표면에 대한 적각 단면에 있어서, 제 1 기체층에서의 섬유속의 외주를 포위하고 있는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적에 대한 극세 섬유속이 차지하는 면적이 40~80% 인 것이 바람직하고, 45~70% 인 것이 더욱 바람직하고, 45~60% 인 상태가 가장 바람직하다.

[0095] 또한, 시트상물 - (II) 의 표면에 대한 적각 단면에 있어서, 제 2 기체층 (B) 에서의 섬유속의 외주를 포위하는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적에 대한 섬유속이 차지하는 면적이 제 1 기체층의 그 면적 비율보다 작은 것이 바람직하고, 특히 40% 미만이 바람직하고, 35% 이하가 특히 바람직하다. 섬유속 주변의 공극 공간이 지나치게 크면 섬유속으로 응력이 전해지기 어려워, 신장 억제감이 낮은 것으로 되는 경향이 있고, 반대로 공극 공간이 지나치게 작으면 딱딱해지는 경향이 있다.

[0096] 또한, 본 발명의 피혁형 시트상물 - (II) 의 제 1 기체층의 밀도는  $0.6\text{g}/\text{cm}^3$  이상인 것이 바람직하고,  $0.8\text{g}/\text{cm}^3$  이상인 것이 더욱 바람직하고,  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$  이상인 것이 가장 바람직하다. 상한은 고분자 탄성체의 밀도에 따라 달라지지만, 일반적으로는  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  이하이다. 밀도가 지나치게 낮은 경우에는 고분자 탄성체가 필요이상으로 변형되기 쉬워지고, 신장 억제감이 낮은 것으로 되는 경향이 있다. 또한 제 1 기체층의 두께가  $10\text{~}200\mu\text{m}$  인 것이 바람직하고,  $20\text{~}100\mu\text{m}$  인 것이 가장 바람직하다. 밀도나 두께가 작으면 표면 물성이 저하되는 경향이 있고, 반대로 크면 절곡할 때의 잔주름 외관 등의 고급 외관이 저하되는 경향이 있다.

[0097] 또한 본 발명의 시트상물 - (II) 의 제 1 기체층은 그 표면에 얇은 표피층이 형성되어 있어도 되고, 이 표피층에 의해서 표면으로의 극세 섬유의 보풀 발생을 방지할 수 있다.

[0098] 또한, 표피층의 전체, 또는 일부가 가교 타입의 고분자 중합체로 구성되어 있는 것도 바람직하다. 가교 타입을 사용함으로써 표면 강도나 내용제성을 높일 수 있다.

[0099] 다음에 피혁형 시트상물 - (II) 의 제조 방법에 관해서 설명한다. 피혁형 시트상물 - (II) 는 용제 용해성이 다른 2 또는 그 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로 형성된 섬유 시트 중에, 고분자 탄성체 (a) 용액을 함침시켜 고분자 탄성체를 응고시켜 시트 기재를 얻고, 이 시트 기재 표면에 그 표면층에서의 해도형 섬유를 공극없이 포위하는 고분자 탄성체 (b) 로 이루어지는 표면층을 형성시키고, 이어서 해도형 섬유의 해성분을 용해할 수 있는 용제를 사용하여 해성분을 용해 제거하는 것을 특징으로 하는 방법에 의해서 제조할 수 있다.

[0100] 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로 형성된 섬유 시트는 상기 시트상물 - (I) 의 제조 방법에서 설명한 것과 동일한 것을 사용할 수 있으므로 여기서는 설명을 생략한다.

[0101] 섬유 시트 중에, 고분자 탄성체 (a) 용액을 함침시켜 고분자 탄성체 (a) 를 응고시켜 시트 기재를 만든다. 이 고분자 탄성체 (a) 의 응고에 의해, 제 2 기체층 (B) 이 되는 층이 형성된다. 이어서 그 시트 기재의 표면에 그 표면층에서의 해도형 섬유를 공극없이 포위하는 고분자 탄성체 (b) 로 이루어지는 표면층을 형성시킨다. 이 표면층은 다음 공정에서의 해성분의 용해 제거에 의해서 제 1 기체층이 된다.

[0102] 섬유 시트에 함침시키는 고분자 탄성체 (a) 는 다공을 갖는 것으로 하는 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 공지된 폴리우레탄 습식 응고법으로 얻어지는 밀도가  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$  이하가 되는 다공 고분자 탄성체인 것이 바람직하다.

[0103] 이어서 본 발명의 제조 방법에서는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유를 포함하는 기체 위에, 그 해도형 섬유를 공극없이 포위하는 고분자 탄성체 (b) 로 이루어지는 표면층을 형성하는 것이 필요하다. 일부에 기포 등의 독립 구멍이 섬유 주변에 존재하는 것은 상관없지만, 기본적으로 해도형 섬유와 고분자 탄성체에는 공극이 없는 것이 바람직하다. 공극이 있는 경우에는 최종적으로 고분자 탄성체 (b) 가 극세 섬유속의 외주를 잘 포위할 수 없다. 또한 섬유와 고분자 탄성체 사이에는 공극이 없고, 접착도 되어 있지 않는 것이 바람직하다.

[0104] 표면층의 형성 방법으로서는 고분자 탄성체 (b) 로 이루어지는 용액이나 분산액을, 기재 위에 라미네이트 또는 코팅함으로써 표면층으로 할 수 있다. 가장 바람직한 방법은 라미네이트법이고, 구체적으로는 예를 들어 고분자 탄성체 (b) 로 이루어지는 용액을 이형지 위에 유연하고, 이어서 건조시켜 필름화하고, 그 후 접착층이 되는 고분자 탄성체의 용액을 재도포하고, 그 용액이 건조되기 전에 기재와 맞붙여 가열에 의해 건조, 접착을 하는 방법이다. 이 경우에는 표면층은 해도형 섬유를 포함하는 층과, 해도형 섬유를 포함하지 않는 층의 2 층으로 형성되어 있고, 표면층이 얇은 경우에도 섬유의 보풀이 표면으로 나오지 않는 이점이 있다.

- [0105] 본 발명의 제 1 기체층에 사용하는 고분자 탄성체 (b)는 상기 제 2 기체층의 형성에 바람직하게 사용되는 고분자 탄성체 (a) 와 동일한 것을 사용할 수 있지만, 100% 신장 모듈러스는  $390\sim1,500\text{N/cm}^2$  인 것이 바람직하다. 100% 신장 모듈러스가 작은 경우에는 얻어진 피혁형 시트상물 - (II)는 유연성이 풍부하지만, 내마모성, 내열성, 내용제성 등이 저하되는 경향이 있고, 반대로 큰 경우에는 얻어진 피혁형 시트상물 - (II)의 질감이 딱딱해져, 내굴곡성, 저온시 경도 등의 성질이 저하되는 경향이 있다.
- [0106] 또한, 이 고분자 탄성체 (a) 및 (b)는 후의 공정에서 사용하는, 해도형 섬유의 해 성분만을 용해할 수 있는 용제 중에, 침지한 후의 중량 감소율이 15 중량% 이하인 것이 바람직하다. 10 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 7 중량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 중량 감소율은 작은 편이, 처리 후의 표면 외관을 보다 양호하게 하는 경향이 있다. 중량 감소율이 지나치게 큰 경우, 해도형 섬유의 해 성분만을 용해하는 그 용제 중에서 용해 현상이 일어나, 시트상물의 표면 외관을 유지하기 어려운 경향이 있다.
- [0107] 또한, 표면층의 고분자 탄성체 (b)는 해도형 섬유의 해 성분만을 용해하는 용제 중에서 면적 팽윤율 2~160%의 팽윤 현상은 일어나지만, 그 용제를 제거함으로써 면적 변화율에 있어서 5% 이하로 되어 거의 원래의 형상으로 되돌아가는 것을 선정하여 사용하는 것이 바람직하다. 해도형 섬유의 해 성분을 용해할 수 있는 용제 중에서 면적 팽윤율이 큰 고분자 탄성체는 그 용제 중에서 분자량이 낮은 부분이나 그 용제에 대하여 용해성이 있는 부분의 일부, 또는 그 대부분이 용해되어 벼려 필름으로서의 형상을 유지할 수 없게 되는 경향이 있다. 또한, 그렇게 되지 않는 경우라도 섬유의 해 성분만을 용해하는 용제 중에서 면적 팽윤율이 큰 경우에는 그 팽윤시의 변형이 커 처리 후에 그 표면에 주름 등의 흔적이 랜덤하게 남아 불안정하고 외관이 나쁜 시트상물로 되어 버리는 경향이 있다.
- [0108] 여기서, 중량 감소율이나 면적 팽윤율을 구하는 경우에는 고분자 탄성체의 두께  $200\mu\text{m}$ 의 필름을 제조하고, 처리를 실시하는 해도형 섬유의 해 성분을 용해할 수 있는 그 용제 중에 3 분간 침지한 후의 필름의 면적 및 건조 중량을 측정한다. 예를 들어 해 성분으로서 폴리에틸렌을 사용한 경우에는 용제로서는 톨루엔 등을 사용하여 측정한다. 또한, 측정 온도로서는 처리시의 온도를 사용하면 되고, 예를 들어 열 톨루엔을 사용할 때는  $80^\circ\text{C}$ 가 적당하다.
- [0109] 본 발명의 제조 방법에서는 이어서 해도형 섬유의 해 성분을 용해하는 용제를 사용하여 그 해 성분을 제거한다. 이 용제는 극세 섬유의 도 성분을 용해하지 않는 것이 필요하고, 고분자 탄성체를 소량이라면 용해해도 되지만, 될 수 있으면 용해하지 않는 것이 바람직하다. 이와 같이 해도형 섬유의 해 성분을 제거함으로써, 고분자 탄성체가 도 성분의 극세 섬유속과는 비접합 상태가 되는 구조가 형성된다. 보다 구체적으로는 예를 들어 도 성분에 나일론을, 해 성분에 폴리에틸렌을 사용한 경우에는 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다. 추출 효율을 높이기 위해서 가열한 용제를 사용하는 것도 바람직한 방법이다.
- [0110] 또한 이 때, 해도형 섬유의 해 성분을 제거하는 것과 함께 시트 기재 부분을 원래의 면적보다 수축시키는 것이 바람직하다. 시트 기재를 구성하는 부직포의 밀도와 그 부직포에 함침되는 고분자 탄성체의 모듈러스 및 그 함침량에 따라서 그 수축 정도를 조정할 수 있다. 부직포의 밀도를 낮게, 또한 고분자 탄성체의 모듈러스를 낮게, 또한 그 함침량을 적게 하면 수축이 커지는 경향이 있고, 반대로 부직포 밀도를 높게, 또한 고분자 탄성체의 모듈러스를 높게, 또한 그 함침량을 많게 하면 수축하기 어려운 경향이 있다. 그래서 이들의 조건을 최적화하여 시트 기재 부분을 원래의 면적으로부터 2~20% 수축시키는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 2~12%의 범위로 수축시키는 것이고, 가장 바람직하게는 2~7%의 범위로 수축시키는 것이다.
- [0111] 한편, 고분자 탄성체는 섬유의 해 성분을 용해할 수 있는 용제 중에서 면적 팽윤율로 2~100%의 팽윤 현상은 일어나지만, 그 용제를 제거함으로써 면적 변화율이 5% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하가 되고, 거의 원래의 형상으로 되돌아가는 것이 바람직하다.
- [0112] 그리고, 시트 기재의 수축률에서 표면층의 수축률을 뺀 때의 값은 1~25%인 것이 바람직하고, 20% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2~10%인 것이 가장 바람직하다. 이와 같이 시트 기재의 수축률이 표면층의 수축률보다 큰 경우, 시트 기재는 표피의 원래의 면적에 대하여 수축하고 있기 때문에 표면층이 조금 남는 느낌을 갖고, 은면의 땅김감이 없는 소프트한 시트상물을 얻을 수 있다. 표면층의 원래의 면적에 대한 시트 기재의 수축이 적은 경우에는 그 표면층과의 면적차가 작아 표면층이 남는 느낌이 거의 없고 은면의 땅김감을 느끼는 경향이 있다. 한편, 표면층의 원래의 면적에 대한 기재의 수축이 지나치게 큰 경우에는 그 표면층과의 면적차가 지나치게 커, 표면층이 남기 때문에 생기는 주름이 많이 발생되어 외관이 나쁜 표면이 되는 경향이 있다.
- [0113] 또한 얻어진 피혁형 시트상물 - (II)는 그 표면에 고분자 탄성체를 그라비아 처리하거나, 엠보싱 처리하거나

하여 최표면을 더욱 조절할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에서는 이렇게 하여 얻어진 시트상물을 비빔 가공을 실시하는 것도 바람직하다. 비빔 가공의 방법으로서는 예를 들어 시트상물을 클램프에 파지하고, 일방의 클램프를 시트에 비빔 변형이 가해지도록 구동시키는 방법, 또는 2 개의 조합된 돌기를 갖는 스테이 사이에 시트상물을 통과시켜 시트상물에 돌기를 밀어넣으면서 주무르는 방법 등을 들 수 있다.

[0114] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 괴혁형 시트상물 - (II)는 고품위 외관을 가지면서 은연의 땅김감이 없는 소프트한 것으로, 또한 은연이 남는 느낌과, 절곡시의 잔주름 외관을 갖는 것이 된다.

### 3) 표피층의 구조 및 그 형성

[0116] 본 발명의 괴혁형 시트상물 - (I) 및 (II)의 제 1 기체층측의 표면에는 표피층을 형성시킬 수 있다. 표피층은 괴혁형 시트상물의 목적이나 용도에 따라, 그 구조나 형태가 선택된다. 그 표피층으로서는 구체적으로는 (i) 충실 표피층, (ii) 다공질 표피층, (iii) 충실층 및 다공질층으로 이루어지는 복합 표피층 및 (iv) 스웨이드조 표면을 갖는 표피층이 있다. 이하 이들 표피층의 구조 및 형성 방법에 관해서 설명한다.

#### (i) 충실 표피층

[0118] 충실 표피층이 표피층인 경우, 괴혁형 시트상물은 충실 표피층 / 제 1 기체층 / 제 2 기체층의 순으로 구성된다.

[0119] (i) 충실 표피층은 통상 인공 괴혁의 표면에 형성되는 층이면 되고, 고분자 탄성체의 용액 또는 분산액을 시트 기재 위에 라미네이트 또는 코팅함으로써 형성할 수 있다. 충실 표피층의 두께는 1~200 $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 3~100 $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 5~50 $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 충실 표피층을 시트 기재 위에 형성시키는 가장 바람직한 방법은 라미네이트법이고, 구체적으로는 예를 들어 고분자 탄성체로 이루어지는 용액을 이형지 위에 유연하고, 이어서 건조시켜 필름화한 후 접착층이 되는 고분자 탄성체의 용액을 그 표면에 채도포하고, 그 용액이 건조되기 전에 시트 기재와 맞붙여 가열에 의해 건조, 접착을 실시하는 방법이다. 이 경우에는 표피층은 해도형 섬유가 침입한 접착층과, 해도형 섬유가 침입하지 않은 필름층의 2 층으로 형성되어 있고, 표피층이 얇은 경우에도 섬유의 보풀이 표면으로 나오지 않는 이점이 있다.

[0120] 충실 표피층에 사용하는 고분자 탄성체는 제 1 기체층에 바람직하게 사용되는 고분자 탄성체와 동일한 것을 사용할 수 있지만, 100% 신장 모듈러스는 390~1,500N/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하다. 100% 신장 모듈러스가 작은 경우에는 얻어진 괴혁형 시트상물은 유연성이 풍부하지만, 내마모성, 내열성, 내용제성 등이 저하되는 경향이 있고, 반대로 큰 경우에는 얻어진 괴혁형 시트상물의 질감이 딱딱해져, 내굴곡성, 저온시 경도 등의 성질이 저하되는 경향이 있다.

[0121] 충실 표피층에 사용하는 고분자 탄성체로서는 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄·폴리우레아 엘라스토머, 폴리아크릴산 수지, 아크릴로니트릴·부타디엔 엘라스토머, 스티렌·부타디엔 엘라스토머 등을 들 수 있지만, 그중에서도 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄·폴리우레아 엘라스토머 등의 폴리우레탄계가 바람직하다. 100% 신장 모듈러스는 390~1,500N/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하다. 100% 신장 모듈러스가 390N/cm<sup>2</sup> 미만인 경우에는 얻어진 괴혁형 시트상물은 유연성이 풍부하지만, 내마모성, 내열성, 내용제성 등이 감소되는 경향이 있다. 반대로, 1,500N/cm<sup>2</sup>를 넘는 경우에는 얻어진 괴혁형 시트상물의 질감이 딱딱해지는 경향이나, 내굴곡성, 저온시 경도 등의 성질이 저하되는 경향이 있다.

[0122] 또한, 이 고분자 탄성체는 후의 공정에서 사용하는, 해도형 섬유의 해 성분만을 용해하는 용제 중에, 침지한 후의 중량 감소율이 15 중량% 이하인 것이 바람직하고, 10 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 7 중량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 중량 감소율은 작은 편이 처리 후의 표면 외관을 보다 양호하게 하는 경향이 있다.

중량 감소율이 지나치게 큰 경우, 해도형 섬유의 해 성분만을 용해하는 그 용제 중에서 용해 현상이 일어나, 시트상물의 표면 외관을 유지하기 어려운 경향이 있다.

[0123] 또한, 충실 표피층의 고분자 탄성체는 해도형 섬유의 해 성분만을 용해하는 용제 중에서 면적 팽윤율 2~160%의 팽윤 현상은 일어나지만, 그 용제를 제거함으로써 면적 변화율에 있어서 5% 이하로 되어 거의 원래의 형상으로 되돌아가는 것을 선정하여 사용하는 것이 바람직하다. 해도형 섬유의 해 성분만을 용해하는 용제 중에서 면적 팽윤율이 큰 고분자 탄성체는 그 용제 중에서 분자량이 낮은 부분이나 그 용제에 대하여 용해성이 있는 부분의 일부, 또는 그 대부분이 용해되어 필름으로서의 형상을 유지할 수 없게 되는 경향이 있다. 또한, 그렇게 되지 않는 경우라도 섬유의 해 성분만을 용해하는 용제 중에서 면적 팽윤율이 큰 경우에는 그 팽윤시의 변형이 커 처리 후에 그 표면에 주름 등의 흔적이 랜덤하게 남아 불안정하고 외관이 나쁜 시트상물로 되는 경향이

있다.

[0124] 여기서, 중량 감소율이나 면적 팽윤율을 구하는 경우에는 고분자 탄성체의 두께  $200\mu\text{m}$  의 필름을 제조하고, 처리를 실시하는 해도형 섬유의 해 성분만을 용해할 수 있는 그 용제 중에 3 분간 침지한 후의 필름의 면적 및 건조 중량을 측정한다. 예를 들어 해 성분으로서 폴리에틸렌을 사용한 경우에는 용제로서는 톨루엔 등을 사용하여 측정한다. 또한, 측정 온도로서는 처리시의 온도를 사용하면 되고, 예를 들어 열 톨루엔을 사용할 때에는  $80^\circ\text{C}$  가 적당하다.

[0125] 본 발명의 피혁형 시트상물의 제조 방법에서는 이어서 해도형 섬유의 해 성분을 용해할 수 있는 용제를 사용하여 그 해 성분을 제거한다. 이 용제는 극세형 섬유의 도 성분을 용해하지 않을 필요가 있고, 표피층에 사용되는 고분자 탄성체를 소량이라면 용해해도 되지만, 될 수 있으면 용해하지 않는 것이 바람직하다.

[0126] 또한 이 때, 해도형 섬유의 해 성분을 제거하는 것과 함께 시트 기재 부분을 원래의 면적보다 수축시키는 것이 바람직하다. 기재를 구성하는 부직포 밀도와 그 부직포에 함침되는 고분자 탄성체의 모듈러스 및 그 함침 부여량에 따라서 그 수축 정도를 조정할 수 있다. 부직포 밀도를 낮게, 또한 고분자 탄성체의 모듈러스를 낮게, 또한 그 함침 부여량을 적게 하면 수축이 커지는 경향이 있고, 반대로 부직포 밀도를 높게, 또한 고분자 탄성체의 모듈러스를 높게, 또한 그 함침 부여량을 많게 하면 수축되기 어려운 경향이 있다. 그래서 이들의 조건을 최적화하여 기재 부분을 원래의 면적으로부터 2~20% 수축시키는 것이 바람직하고, 2~12%의 범위로 수축시키는 것이 더욱 바람직하고, 2~7%의 범위로 수축시키는 것이 가장 바람직하다.

[0127] 한편, 표피층을 형성하는 고분자 탄성체는 섬유의 해 성분을 용해할 수 있는 용제 중에서 면적 팽윤율로 2~100%의 팽윤 현상은 일어나지만, 그 용제를 제거함으로써 면적 변화율이 5% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하가 되어, 거의 원래의 형상으로 되돌아가는 것이 바람직하다.

[0128] 그리고, 시트 기재의 수축률로부터 표피층의 수축률을 뺀 때의 값은 1~25%인 것이 바람직하고, 20% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2~10%인 것이 가장 바람직하다. 이와 같이 시트 기재의 수축률이 표피층의 수축률 보다 큰 경우에는, 시트 기재는 표피의 원래의 면적에 대하여 수축하고 있기 때문에 표피층이 조금 남는 느낌을 갖고, 은면의 땅김감이 없는 소프트한 시트상물을 얻을 수 있다. 표피층의 원래의 면적에 대한 시트 기재의 수축이 적은 경우에는 그 표피층과의 면적차가 작아 표면이 남는 느낌이 거의 없어 은면의 땅김감을 느끼는 경향이 있다. 반면, 표피층의 원래의 면적에 대한 기재의 수축이 지나치게 큰 경우에는 그 표피와의 면적차가 지나치게 커, 표면이 남기 때문에 생기는 주름이 많이 발생하여 외관이 나쁜 표면이 되는 경향이 있다.

[0129] 또한 얻어진 피혁형 시트상물은 그 표면에 고분자 탄성체를 그라비아 처리하거나, 엔보싱 처리하거나 하여 최표면을 더 조절할 수 있다. 또한, 이렇게 하여 얻어진 시트상물에 비빔 가공을 실시하는 것도 바람직하다.

비빔 가공의 방법으로서는 예를 들어 시트상물을 클램프에 파지하고, 일방의 클램프를 시트에 비빔 변형이 가능하도록 구동시키는 방법, 또는 2 개의 조합된 돌기를 갖는 스테이 사이에 시트상물을 통과시켜 시트상물에 돌기를 밀어넣으면서 주무르는 방법 등을 들 수 있다.

[0130] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 피혁형 시트상물은 고품위 외관을 가지면서 은면의 땅김감이 없는 소프트한 것으로 또한 은면이 남는 느낌과, 절곡시 잔주름 외관을 갖는 것이 된다.

### 0131] (ii) 다공질층

[0132] 이 다공질층은 제 1 기체층측의 표면에 형성되는 다공 구조를 갖는 표피층이다. 따라서 표피층이 다공질층인 경우, 피혁형 시트상물은 다공질층 / 제 1 기체층 / 제 2 기체층의 순으로 구성된다.

[0133] 다공질 중에 존재하는 다수의 구멍의 형상은 시트상물의 표면에 대하여 직각 방향으로 커트하였을 때의 단면에 있어서, 외접원 직경의 내접원 직경에 대한 비가 2 이하인 것이 원칙이다. 또한 그 직경의 외접원 / 내접원의 비는 1.5 이하인 것이 바람직하다. 또한 본 발명에서는 그 다공을 구성하는 각 구멍의 형상이 대략 구형인 것이 특히 바람직하고, 여기서 각 구멍의 형상이 구형이란, 그 구멍의 형상이 대략 구형에 가까우면 되고, 또한 구멍의 벽면에 요철이 존재하지 않는 구멍인 것이 바람직하다. 또한 비교적 균일한 크기의 구멍이 많이 존재하는 것이 특히 바람직하고, 다공질층에 있어서의 다공 구조는 고분자 탄성체의 습식 응고법에서의 삼각형상의 다공 구조를 갖는 것과는 분명히 다르고, 독립 다공 구조이기는 하지만, 그 일부의 구멍에 있어서 부분적으로 각각 연결되어 있는 것이 바람직하다.

[0134] 다공질층은 상기 기술한 바와 같은 다공 구조이지만, 그 다공질층의 표면에는 개공부가 존재한다. 개공부의 평균 직경은  $3\sim50\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고,  $5\sim30\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하고,  $10\sim20\mu\text{m}$ 인 것이 가장 바람직하

다. 이 표면의 개공부의 평균 직경이  $3\mu\text{m}$  보다 작을 때 그 기재의 통기 성능이 저하되는 경향이 있다. 한편 이 개공부의 평균 직경이  $50\mu\text{m}$  보다 커지면 표피층의 강도가 약해져 표면의 내마모 성능이나 표피의 박리 성능이 낮아지는 등의 문제를 발생시키기 쉽고, 시트상물의 표면 외관에 있어서도 흰 훌 등이 눈에 띄는 경향이 있다. 단, 여기서의 직경은 개공부가 타원형인 경우에는 표면에 존재하는 개공부의 최대 직경으로 대표한다.

본 발명의 시트상물은 유연하기 때문에 변형되기 쉽고, 장력이 가해져 표면의 개공부의 형태가 타원이 되는 경우가 많기 때문에, 이러한 경우, 그 최대 직경이 품질에 크게 영향을 미치기 때문이다.

[0135] 또한 다공질층을 갖는 괴형 시트상물의 표면에 존재하는 개공부의 80% 이상의 직경이  $50\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고,  $30\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하고,  $20\mu\text{m}$  이하인 것이 가장 바람직하다. 그리고 이러한 구멍이 표면에 존재하는 본 발명의 괴형 시트상물은 통기도가  $0.5 \text{ 리터}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$  이상인 것이 바람직하고, 투습도가  $2,000\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$  이상인 것이 바람직하다. 이 때 내구성 등을 감안하면, 상한으로서는 통기량이  $10 \text{ 리터}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$  이하인 것이 바람직하고, 투습도가  $50,000\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$  이하 정도인 것이 바람직하다.

[0136] 상기 다공질층은 고분자 탄성체로 형성된다. 이러한, 다공질층에 사용하는 고분자 탄성체로서는 제 1 기체 층에 사용되는 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. 예를 들어 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄 · 폴리우레아 엘라스토머, 폴리아크릴산 수지, 아크릴로니트릴 · 부타디엔 엘라스토머, 스티렌 · 부타디엔 엘라스토머 등을 들 수 있지만, 그중에서도 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄 · 폴리우레아 엘라스토머 등의 폴리우레탄계가 바람직하다. 100% 신장 모듈러스는  $390 \sim 1,500\text{N}/\text{cm}^2$  인 것이 바람직하다. 100% 신장 모듈러스가  $390\text{N}/\text{cm}^2$  미만인 경우에는 얻어진 괴형 시트상물은 유연성이 풍부하지만, 내마모성, 내열성, 내용제성 등이 감소되는 경향이 있다. 반대로,  $1,500\text{N}/\text{cm}^2$  를 넘는 경우에는 얻어진 괴형 시트상물의 질감이 딱딱해지는 경향이나, 내굴곡성, 저온시 경도 등의 성질이 저하되는 경향이 있다.

[0137] 또한, 다공질층에 사용하는 고분자 탄성체는 내용제성이 높은 것이 바람직하다. 보다 구체적인 예를 들면,  $80^\circ\text{C}$  의 열 톨루엔 중에 3 분간 침지한 후의 중량 감소율이 15 중량% 이하인 것이 바람직하고, 10 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 7 중량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0138] 또한, 다공질층의 밀도는  $0.20 \sim 0.90\text{g}/\text{cm}^3$  인 것이 바람직하고,  $0.29 \sim 0.75\text{g}/\text{cm}^3$  인 것이 더욱 바람직하고,  $0.37 \sim 0.67\text{g}/\text{cm}^3$  인 것이 가장 바람직하다. 밀도가 지나치게 낮은 경우에는 고분자 탄성체의 강도가 약해져 다공질층에 있어서의 내마모 성능이나 표피의 박리 강력이 낮은 것으로 되는 경향이 있고, 밀도가 지나치게 높으면 통기 · 투습 성능이 발현되기 어려워진다. 또한 다공질층의 두께가  $1 \sim 200\mu\text{m}$  인 것이 바람직하고,  $3 \sim 100\mu\text{m}$  인 것이 더욱 바람직하고,  $5 \sim 50\mu\text{m}$  인 것이 가장 바람직하다. 밀도나 두께가 작으면 밀도가 지나치게 낮을 때와 같이 표면물성이 저하되는 경향이 있고, 반대로 크면 절곡시의 잔주름 외관 등의 고급 외관이 저하되는 경향이 있다.

[0139] 또한, 다공질층의 전체, 또는 일부가 가교 타입의 고분자 탄성체로 구성되어 있는 것도 바람직하다. 가교 타입을 사용함으로써 그 표면 강도나 내용제성을 높일 수 있다.

[0140] 다공질층을 표피층으로서 형성시키는 하나의 방법은 전술한 괴형 시트상물의 제조 방법에 있어서, 시트 기재 위에, 고분자 탄성체의 용액을 도포하여 응고시킬 때, 용제로 용해할 수 있는 미립자를 함유하는 고분자 탄성체의 용액을 사용하는 방법이다. 응고 후에 미립자를 용해하는 용제를 사용하여 미립자를 용해 제거하는 방법에 의해 다공질층이 표면에 형성된다.

[0141] 또한, 여기서 용제로 용해할 수 있는 미립자로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 등의 폴리올레핀류나, 폴리에스테르류를 바람직하게 들 수 있고, 용해성 면에서는 폴리에틸렌, 특히 저밀도 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 여기서 사용하는 용제는 고분자 탄성체를 용해하지 않는 것이 바람직하다. 또한 그 미립자의 직경은  $200\mu\text{m}$  이하의 범위인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는  $100\mu\text{m}$  이하이고, 가장 바람직한 것은  $50\mu\text{m}$  이하이다. 평균 입도로서는  $10 \sim 50\mu\text{m}$  인 것이 바람직하고,  $20 \sim 30\mu\text{m}$  인 것이 가장 바람직하다.

[0142] 다공질층의 형성 방법으로서는 여러 가지 방법을 사용할 수도 있다. 기본적으로는 상기 미립자가 분산된 고분자 탄성체로 이루어지는 용액이나 분산액을, 시트 기재 위에 라미네이트 또는 코팅함으로써 먼저 층을 형성시킨다. 가장 바람직한 방법은 라미네이트법이고, 구체적으로는 예를 들어 용해할 수 있는 미립자가 분산된 고분자 탄성체로 이루어지는 용액을 이형지 위에 유연하고, 이어서 건조시켜 필름화하고, 그 필름의 표면에 고분자 탄성체의 용액을 재도포하여 그 용액이 건조되기 전에 시트 기재와 맞붙여 가열에 의해 건조, 접착을 실시하는 방법이다. 이 경우에는 다공질층이 되는 층은 다공 구조를 갖는 경우에도 섬유의 보풀이 표면으로 나오지

않는 이점이 있다.

[0143] 또한, 다공질층에 존재하는 미립자의 함유량은 고분자 탄성체 고형분 중량에 대하여, 2~300 중량% 인 것이 바람직하다. 또한 그 미립자의 함유량이 10~200 중량% 인 범위가 바람직하고, 특히 20~150 중량% 인 범위가 가장 바람직하다. 함유량이 적으면 표피층에 다공을 형성할 수 있지만 그 통기성 및 투습 성능이 낮고, 한편 함유량이 지나치게 많으면 그 표면의 강도가 약해지는 데다, 외관도 나빠지는 경향이 있다.

[0144] 또한, 다공질층의 형성에 사용되는 고분자 탄성체는 미립자를 용해하는 용제 중에 침지한 후의 중량 감소율이 15 중량% 이하인 것이 바람직하고, 10 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 7 중량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 중량 감소율은 작은 편이 처리 후의 표면의 외관을 보다 양호하게 하는 경향이 있다. 중량 감소율이 지나치게 큰 경우, 미립자를 용해하는 용제 중에서 용해 현상이 일어나, 그 표면의 외관을 유지하기 어려운 경향이 있다.

[0145] 상기 방법에서는 이어서 미립자를 용해하는 용제를 사용하여 층 중의 미립자를 용해 제거하여 층 중에 다공질 구조를 형성시킨다. 이러한 용제로서는 예를 들어 미립자 성분에 폴리에틸렌을 사용한 경우에는 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다. 이 용제는 기체나, 표피층에 사용되고 있는 고분자 탄성체를 소량이라면 용해해도 되지만, 될 수 있으면 용해하지 않는 것이 바람직하다. 이렇게 하여 층 내의 미립자를 용해 제거함으로써 다공 구조를 가진 다공질층이 형성된다. 여기서, 다공질층에 형성된 다공 구조는 통상의 고분자 탄성체의 습식 용고법에 있어서의 삼각 형상의 다공 구조를 갖는 것과는 분명히 다르고, 그 구멍의 형상이 구형에 가깝고 비교적 균일한 크기의 구멍이 많이 존재하고, 그 일부의 구멍에 있어서 부분적으로 각각 연결되어 있는 구조로 되어 있다.

[0146] 미립자의 추출 효율을 높이기 위해서 가열한 용제를 사용하는 것도 바람직한 방법이고, 처리 온도로서는 75~100°C 인 것이 바람직하다. 온도가 너무 높으면 고분자 탄성체의 팽윤이 일어나기 쉽고, 다공질층이 열화되는 경향이 있다. 또한, 미립자를 용해 제거할 때에는 시트 기재를 이러한 용제 중에 함침한 후 닦는 등의 방법에 의해, 층 중에서 미립자를 적극적으로 추방하는 방법인 것이 바람직하다. 닦 횟수로서는 3~10 회 반복 실시하는 것이, 닦할 때의 클리어런스로서는 시트 전체 두께의 60~90% 인 것이 바람직하다.

[0147] 또한, 시트상물의 제조에 있어서 해도형 섬유의 해 성분을 용해하는 용제와 미립자를 용해하는 용제가 동일한 용제인 것이 바람직하다. 동일한 용제를 채용할 수 있는 경우, 동일한 공정에서 처리할 수 있어, 에너지 절약의 관점에서도 유효하다.

[0148] 또한, 해도형 섬유의 해 성분 등을 용해 제거할 때, 제거에 더불어 시트 기재 부분을 원래의 면적보다 수축시키는 것이 바람직하다. 한편, 기재가 수축하는 것과 반대로, 다공질층을 형성하는 고분자 탄성체는 섬유의 해 성분만을 용해하는 용제 중에서 팽윤 현상은 일어나지만, 그 용제를 제거함으로써 거의 원래의 형상으로 되돌아가는 것이 바람직하다.

[0149] 그리고, 시트 기재의 수축률로부터 다공질층의 수축률을 뺀 때의 값은 1~25% 인 것이 바람직하다. 이와 같이 시트 기재의 수축률이 다공질층의 수축률보다 큰 경우에는 시트 기재는 다공질층의 원래의 면적에 대하여 수축하고 있기 때문에 다공질층이 조금 남는 느낌을 갖고, 은면의 땅김감이 없는 소프트한 시트상물을 얻을 수 있다. 다공질의 원래의 면적에 대한 시트 기재의 수축이 적은 경우에는 수축의 면적차가 작아 다공질층이 남는 느낌이 거의 없고 은면의 땅김감을 느끼는 경향이 있다. 한편, 다공질층의 원래의 면적에 대한 시트 기재의 수축이 지나치게 큰 경우에는 면적차가 지나치게 커, 다공질이 남기 때문에 생기는 주름이 많이 발생하여 외관이 나쁜 시트상물의 표면이 되는 경향이 있다.

[0150] 얻어진 피혁형 시트상물은 추가로 비빔 가공을 실시하는 것도 바람직하다. 비빔 가공의 방법으로서는 예를 들어 시트상물을 클램프에 꽂지하고, 일방의 클램프를 비빔 변형이 가능하도록 구동시키는 방법, 또는 2 개의 조합된 돌기를 갖는 스테이 사이에 시트상물을 통과시켜 시트상물에 돌기를 밀어넣으면서 주무르는 방법 등을 들 수 있다.

[0151] 이렇게 하여 얻어진 다공질층을 표피층으로서 갖는 피혁형 시트상물은 통기, 투습 및 질감이 우수한 것이 된다.

[0152] (iii) 복합 표피층

[0153] 표피층이 복합 표피층인 경우, 피혁형 시트상물은 복합 표피층 / 제 1 기체층 / 제 2 기체층의 순으로 구성된다. 이 (iii) 복합 표피층은 충실층 및 다공질층의 2 종의 층으로 형성된다. 이 복합 표피층은 충실층이 표면측에 위치한다. 이 복합 표피층을 표면측에 갖는 피혁형 시트상물은 은 부착조의 시트상물이

된다.

[0154] 복합 표피층을 형성하는 충실층과 다공질층은, 모두 고분자 탄성체가 사용되지만, 고분자 탄성체의 종류는 양자 공통이어도 되고, 달라도 된다. 이러한 고분자 탄성체로서는 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄·폴리우레아 엘라스토머, 폴리아크릴산 수지, 아크릴로니트릴·부타디엔 엘라스토머, 스티렌·부타디엔 엘라스토머 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리우레아 엘라스토머, 폴리우레탄·폴리우레아 엘라스토머 등의 폴리우레탄계가 바람직하다. 100% 신장 모듈러스는  $300\sim1,500\text{N/cm}^2$  인 것이 바람직하다. 100% 신장 모듈러스가  $300\text{N/cm}^2$  미만인 경우에는 얻어진 피혁형 시트상물은 유연성이 풍부 하지만, 내마모성, 내열성, 내용제성 등이 감소되는 경향이 있다. 반대로,  $1,500\text{N/cm}^2$  를 초과하는 경우에는 얻어진 피혁형 시트상물의 질감이 딱딱해지는 경향이나, 내굴곡성, 저온시 경도 등의 성질이 저하되는 경향이 있다.

[0155] 또한, 복합 표피층에 사용하는 고분자 탄성체는 내용제성이 높은 것이 바람직하다. 보다 구체적인 예를 들면,  $80^\circ\text{C}$  의 열 툴루엔 중에 3 분간 침지한 후의 중량 감소율이  $0\sim25$  중량% 의 범위인 것이 바람직하고,  $3\sim10$  중량% 범위인 것이 더욱 바람직하다.

[0156] 복합 표피층 중, 가장 표면에 존재하는 충실층은 그 표면에 직경이  $5\mu\text{m}$  미만의 미소 개구부가 존재하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는  $4\mu\text{m}$  미만의 미소 개구부가 존재하는 것이고, 하한으로서는  $0.1\mu\text{m}$  이상의 개구부가 존재하는 것이 바람직하고,  $0.3\mu\text{m}$  이상의 미소 개구부가 존재하는 것이 더욱 바람직하다. 개구부가  $5\mu\text{m}$  이상인 경우에는 커지면 커질수록 통기·투습 성능은 양호해져 하지만, 방수 기능의 특성치가 되는 내수압이 낮아진다는 문제점이 생긴다. 또한, 개구부의 직경이 작은 경우에는 피혁형 시트상물에서의 투습 성능이 불충분해지는 경향이 있다.

[0157] 또한, 복합 표피층의 표면에 개구부가 존재하는 경우 그 수는  $1\text{mm}^2$  당  $10\sim1,000$  개의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는  $25\sim750$  개의 범위이고, 가장 바람직하게는  $50\sim500$  개의 범위이다. 수가 적은 경우, 표면에서 균일한 투습 성능을 갖기 어렵고, 수가 많은 경우에는 그 투습 성능은 양호해져 하지만, 표피층의 강도가 약해져 시트상물의 내마모 성능이 낮아진다.

[0158] 복합 표피층에 있어서의 충실층과 다공질층은, 피혁형 시트상물의 표면에 대하여 각각 방향으로 커트하였을 때의 단면의 전자 현미경 사진을 찍었을 때에 공극이 관찰되는지의 여부로 구별할 수 있다. 충실층에서는 기본적으로 공극은 존재하지 않고, 다공질층에서 표면으로 빠지는 개구부가 존재할 뿐이다. 이 충실층의 개구부는 미소하기 때문에 표면 관찰에서는 인지되지만, 단면 관찰에서는 거의 인지할 수 없다.

[0159] 또한 복합 표피층 중의 다공질층의 단면에 평균 직경이  $5\sim200\mu\text{m}$  의 공극이 다수 존재한다. 또한 공극의 단면에서의 평균 직경은  $100\mu\text{m}$  미만인 것이 바람직하고, 특히  $10\sim50\mu\text{m}$  인 것이 바람직하다. 이 공극의 평균 직경이 작을 때, 그 기재의 통기 성능이 저하되는 경향이 있다. 한편 이 공극의 평균 직경이 커지면 표피층의 강도가 약해져, 내마모 성능이나 박리 성능이 낮아지는 등의 문제를 발생시키기 쉬운 경향이 있다. 다만, 여기서의 직경은 표피층에 수직인 단면을 관찰한 경우의 공극을 측정한 것으로, 반드시 공극의 최대 직경을 측정한 것은 아니다. 또한 공극이 타원형인 경우에는 그 공극의 최대 직경을 직경으로 한다. 본 발명의 시트상물은 유연하기 때문에 변형되기 쉽고, 장력이 가해져 표면의 개공부가 타원이 되는 경우가 많은데, 이러한 경우, 그 최대 직경이 품질에 크게 영향을 미치기 때문이다.

[0160] 또한, 다공질층의 다공을 구성하는 각 공극은 단면에 있어서, 외접원 직경의 내접원 직경에 대한 비가 2 이하인 것이 바람직하다. 또한 그 직경의 외접원 / 내접원의 비는 1.5 이하인 것이 바람직하다. 또한 본 발명에서는 그 다공을 구성하는 각 공극의 형상이 대략 구형인 것이 바람직하고, 여기서 각 공극의 형상이 구형이란, 그 공극의 형상이 대략 구형에 가까우면 되고, 또한 공극의 벽면에 요철이 존재하지 않는 구멍인 것이 바람직하다. 또한 비교적 균일한 크기의 공극이 많이 존재하고 있는 것이 바람직하고, 다공질층에서의 다공 구조는 고분자 탄성체의 습식 응고법에 있어서의 삼각 형상의 다공 구조를 갖는 것과는 분명히 다르고, 독립 다공 구조이기는 하지만, 그 일부의 구멍에 있어서 부분적으로 각각 연결되어 있는 것이 바람직하다.

[0161] 본 발명의 복합 표피층을 갖는 피혁형 시트상물에서는 충실층의 표면과 반대측의 층(다공질층) 측에는 제 1 기체층이 존재한다.

[0162] 또한 본 발명의 시트상물에서의 복합 표피층에서는 충실층 및 다공질층의 내부에 섬유가 침입하지 않는 것이 바람직하다. 섬유속이 침입하지 않는 충실층, 다공층이 표면측에 존재함으로써, 표피층 전체가 박층이더라도 표면으로의 극세 섬유의 보풀 발생을 방지할 수 있다.

- [0163] 또한, 복합 표피층의 전체, 또는 특히 다공질층이 가교 타입의 고분자 탄성체로 구성되어 있는 것도 바람직하다. 가교 타입의 고분자 탄성체를 사용함으로써 그 표면 강도나 내용제성을 높일 수 있다.
- [0164] 복합 표피층은 그 충실층이  $1\sim50\mu\text{m}$  인 것이 바람직하고,  $3\sim20\mu\text{m}$  인 것이 더욱 바람직하고,  $5\sim20\mu\text{m}$  인 것이 가장 바람직하다. 지나치게 두꺼우면 미소한 개구부가 존재하고 있는 경우라도, 투습도가 저하되는 경향이 있고, 지나치게 얇으면 내수압이 저하되는 경향이 있다. 또한 다공질층의 두께가  $1\sim100\mu\text{m}$ , 밀도는  $0.20\sim0.90\text{g/cm}^3$  인 것이 바람직하고,  $0.3\sim0.7\text{g/cm}^3$  인 것이 더욱 바람직하다. 밀도가 지나치게 낮은 경우에는 고분자 탄성체의 강도가 약해져, 내마모 성능이나 박리 강력이 낮아지는 경향이 있고, 밀도가 지나치게 높으면 투습 성능이 저하되는 경향이 있다. 또한 다공질층의 두께가  $2\sim100\mu\text{m}$  인 것이 바람직하고,  $3\sim50\mu\text{m}$  인 것이 가장 바람직하다. 밀도나 두께가 작으면 밀도가 지나치게 낮을 때와 같이 표면 물성이 저하되는 경향이 있고, 반대로 크면 절곡시의 잔주름 외관 등의 고급 외관이 저하되는 경향이 있다.
- [0165] 본 발명에서의 복합 표피층을 갖는 피혁형 시트상물은 투습도가  $2,000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$  이상인 것이 바람직하다. 상한은 일반적으로는  $8,000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$  이고,  $2,000\sim5,000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$  의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 또한 이와 같이 높은 투습도를 가지면서, 내수압이  $1.9\text{kPa}$  이상인 것이 바람직하다. 상한으로서는  $500\text{kPa}$  정도이지만,  $5\sim100\text{kPa}$  의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에서는 피혁형 시트상물의 표면에 미소 개구부가 존재하고, 또한 제 1 기체층에 극세 섬유가 섬유 속 상태로 존재함으로써, 이러한 상반되는 특성을 고려별로 유지하는 것이 가능하다.
- [0166] 본 발명의 복합 표피층을 표피층으로서 갖는 피혁형 시트상물의 제조 방법은 용제 (1)에 대한 용해성이 다른 2개 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 시트 기재 위에, 용제 (2)에 대한 팽윤율이  $10\sim300\%$  인 고분자 탄성체 (A) 층과, 용제 (2)에 용해될 수 있는 미립자를 함유하는 고분자 탄성체 (B) 층과, 시트 기재 중에 침투하고 있는 제 1 기체로 이루어지는 층을 형성시키고, 이어서 용제 (1)을 사용하여 해도형 섬유의 해 성분을 용해 제거하여 극세 섬유화하고, 용제 (2)를 사용하여 미립자를 용해 제거하는 방법이다. 이 때 용제 (1)과 용제 (2)는 달라도 되지만, 생산 효율의 관점에서 공통인 것이 바람직하다. 또한, 고분자 탄성체 (A)와 고분자 탄성체 (B)는 달라도 되지만, 용제 (2)에 대한 팽윤율이 같은 정도인 것이 질감이나 접착 면에서 바람직하다.
- [0167] 상기 방법에서 사용되는, 용제 (1)에 대한 용해성이 다른 2개 이상의 성분으로 이루어지는 극세 섬유 형성성의 해도형 섬유로서는 상기 1) 및 2)에서 설명한 것이 사용된다.
- [0168] 또한 이 해도형 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 시트 기재는 상기 1) 및 2)에서 설명한 것이 사용된다.
- [0169] 본 발명의 복합 표피층을 갖는 피혁형 시트상물의 제조 방법에서는 이러한 시트 기재 위에 고분자 탄성체 (A) 층과, 고분자 탄성체 (B) 층과, 제 1 기체층을 형성하는 고분자 탄성체층으로 이루어지는 층을 형성한다.
- [0170] 이 피혁형 시트상물의 제조 방법에 사용되는 고분자 탄성체는 상기 1) 및 2)의 피혁형 시트상물에서 기술한 고분자 탄성체와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0171] 특히 복합 표피층의 고분자 탄성체에 관해서 기술하면, 100% 신장 모듈러스는  $300\sim1,500\text{N/cm}^2$  인 것이 바람직하다. 100% 신장 모듈러스가 작은 경우에는 얻어진 피혁형 시트상물은 유연성이 풍부하지만, 내마모성, 내열성, 내용제성 등이 저하되는 경향이 있고, 반대로 큰 경우에는 얻어진 피혁형 시트상물의 질감이 딱딱해져, 내굴곡성, 저온시 경도 등의 성질이 저하되는 경향이 있다.
- [0172] 또한 고분자 탄성체 (A)는 용제 (2)에 대한 팽윤율이  $10\sim300\%$  일 필요가 있다. 이 팽윤율은 보다 바람직하게는  $15\sim25\%$  의 범위이고, 가장 바람직하게는  $20\sim200\%$  의 범위이다. 10% 미만인 경우, 후에 기술하는 고분자 탄성체 (B) 층에 용제 (2)가 침투하기 어렵고, 고분자 탄성체 (B) 층의 용제 (2)에 의해 용해되는 미립자를 충분히 용해할 수 없고, 고분자 탄성체 (B) 층을 다공질로 하는 것이나, 고분자 탄성체 (A) 층에 미소 개구부를 형성시키기가 어려워진다. 한편 300% 보다 큰 경우는 용제 중에서의 표피층의 변형이 커, 피혁형 시트상물의 외관이 손상된다. 또한, 여기서 사용하는 고분자 탄성체는 용제 중에서 면적 팽윤율  $10\sim300\%$ 의 팽윤 현상은 일어나지만, 그 용제를 제거함으로써 면적 변화율에 있어서 5% 이하가 되어 거의 원래의 형상으로 되돌아가는 것을 선정하여 사용하는 것이 바람직하다. 고분자 탄성체 (B)도 미립자를 용해하기 위해서 고분자 탄성체 (A)와 동일한 팽윤율을 갖는 것이 바람직하다. 반대로 제 1 기체층을 구성하는 고분자 탄성체는 접착력을 향상시키기 위해서 고분자 탄성체 (A)나 (B) 보다 팽윤율이 낮은 것이 바람직하다. 시트 기재층을 구성하는 고분자 탄성체도 고분자 탄성체 (A)나 (B) 보다 팽윤율이 낮은 것이 바람직하다.

- [0173] 또한, 복합 표피층에 사용되는 고분자 탄성체는 내용제성이 높은 것이 바람직하다. 보다 구체적인 예를 들면, 80°C 의 열 툴루엔 중에 3 분간 침지한 후의 중량 감소율이 0~25 중량% 의 범위인 것이 바람직하고, 3~10 중량% 의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 중량 감소율은 작은 편이 처리 후의 표면 외관을 보다 양호하게 하는 경향이 있다. 중량 감소율이 지나치게 큰 경우, 용제 중에서 용해 현상이 일어나, 그 표면 외관을 유지하기 어려운 경향이 있다.
- [0174] 여기서, 면적 팽윤율이나 중량 감소율을 구하는 경우에는 고분자 탄성체의 두께 200 $\mu\text{m}$  의 필름을 제조하고, 처리를 실시하는 그 용제 중에 3 분간 침지한 후의 필름으로 측정한다. 예를 들어 용해 성분에 폴리에틸렌을 사용한 경우에는 용제로서는 툴루엔 등을 사용하여 측정한다. 또한, 측정 온도로서는 처리시의 온도를 사용하면 되고, 예를 들어 80°C 의 열 툴루엔을 사용하거나 한다.
- [0175] 또한 고분자 탄성체 (B) 층에는 용제 (2)에 의해 용해되는 미립자를 함유하는 것이 필요하다. 이 미립자는 상기 2)에서 설명한 것과 동일한 화합물의 것을 사용할 수 있다. 고분자 탄성체 고형분 중량에 대하여, 그 미립자는 3~300 중량% 의 범위에서 함유시키는 것이 바람직하다. 또한 그 미립자의 함유량이 10~200 중량% 의 범위가 바람직하고, 20~150 중량% 의 범위가 특히 바람직하다. 함유량이 적으면, 표면의 미소 개구부나 내부의 다공이 적어져 투습 성능 등이 저하된다. 한편, 함유량이 많아지면 미소 개구나 다공이 많아져, 강도가 약해져 박리 성능 등이 저하된다. 또한 그 미립자의 직경은 200 $\mu\text{m}$  이하의 범위인 것이 바람직하고, 100 $\mu\text{m}$  이하의 범위인 것이 더욱 바람직하고, 50 $\mu\text{m}$  이하의 범위인 것이 가장 바람직하다.
- [0176] 본 발명에서는 고분자 탄성체와 해도형 섬유로 이루어지는 시트 기재 위에, 고분자 탄성체 (A) 층과, 고분자 탄성체 (B) 층과, 제 1 기체층을 형성하는 고분자 탄성체의 층으로 이루어지는 표피층을 형성할 필요가 있는데, 용제를 사용하여 해도형 섬유를 극세 섬유화하기 전에는 일부에 기포 등의 독립 발포가 제 1 기체층을 형성하는 고분자 탄성체의 층의 섬유 주변에 존재하는 것은 상관없지만, 기본적으로 이 층의 해도형 섬유와 고분자 탄성체에는 공극이 없는 것이 바람직하다. 공극이 있는 경우에는 최종적으로 고분자 탄성체가 극세 섬유속의 외주를 균질한 간격으로 포위할 수 없다.
- [0177] 복합 표피층의 형성 방법으로서는 여러 가지 방법을 사용할 수도 있고, 고분자 탄성체를 함유하는 용액이나 분산액을, 시트 기재 위에 라미네이트 또는 코팅함으로써 복합 표피층으로 할 수 있다. 가장 바람직한 방법은 라미네이트법이고, 구체적으로는 예를 들어, 고분자 탄성체 (A)를 함유하는 용액을 이형지 위에 유연하고, 이어서 건조시켜 필름화하여 제 1 층을 형성한 후에, 고분자 탄성체 (B)를 함유하는 용액을 이형지 위에 유연하고, 이어서 건조시켜 필름화하여 제 2 층을 형성하고, 그 후 제 1 기체층을 형성하는 고분자 탄성체의 용액을 재도포하고, 그 용액이 건조되기 전에 시트 기재와 맞붙여, 가열에 의해 건조, 접착을 실시하는 방법이다. 이 때 제 1 기체층이 되는 고분자 탄성체는 가교제를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 또한 이 경우 접합하는 층은 제 1 층 (충실 표피층), 제 2 층 (다공질층) 및 제 1 기체층이 되는 층의 3 층으로 형성되어 있고, 충실 표피층이 얇은 경우에도 섬유의 보풀이 표면으로 나오지 않는 이점이 있다.
- [0178] 이어서 용제 (1)을 사용하여 해도형 섬유를 극세 섬유화하고, 용제 (2)를 사용하여 미립자를 용해 제거한다. 이 때 극세 섬유화와 미립자의 용해 제거는 어느 한쪽을 먼저 실시해도 되고, 동시에 실시해도 된다. 동시에 실시하는 경우에는 먼저 기술한 바와 같이 용제 (1)와 용제 (2)가 동일한 것이 바람직하다. 또한, 섬유의 용해되기 쉬운 성분 (해 성분)과 미립자는 회수의 관점에서, 동일한 것이 바람직하다. 동일 성분을 사용한 경우, 용해한 후 그 용액으로부터 해 성분을 회수하는 것이 용이해져 보다 친환경적이므로 바람직하다.
- [0179] 용해 제거할 때의 추출 효율을 높이기 위해서 가열한 용제를 사용하는 것도 바람직한 방법이고, 처리 온도로는 75~100°C 인 것이 바람직하다. 온도가 지나치게 높으면 고분자 탄성체의 팽윤이 일어나기 쉽고, 복합 표피층이 열화되는 경향이 있다. 또한, 미립자를 용해 제거할 때에는 시트를 이러한 용제 중에 함침한 후 납하는 등의 방법에 의해, 복합 표피층 중에서 미립자를 적극적으로 추방하는 방법인 것이 바람직하다. 납 회수로서는 3~10 회 반복 실시하는 것이 바람직하고, 납할 때의 클리어런스로서는 시트상물 전체 두께의 60~90%인 것이 바람직하다.
- [0180] 이 때 용제 처리할 때에, 시트 기재 부분을 원래의 면적보다 수축시키는 것이 바람직하다. 시트 기재를 구성하는 부직포 밀도와 그 부직포에 함침되는 고분자 탄성체의 모듈러스 및 그 함침 부여량에 의해서 그 수축 정도를 조정할 수 있다. 부직포 밀도를 낮게, 또한 고분자 탄성체의 모듈러스를 낮게, 또한 그 함침 부여량을 적게 하면 수축이 커지는 경향이 있고, 반대로 부직포 밀도를 높게, 또한 고분자 탄성체의 모듈러스를 높게, 또한 그 함침 부여량을 많게 하면 수축되기 어려운 경향이 있다. 그래서 이들의 조건을 최적화하여 시트 기재 부분을 원래의 면적으로부터 2~20% 수축시키는 것이 바람직하고 2~12%의 범위로 수축시키는 것이 더욱 바람

직하고, 2~7% 의 범위로 수축시키는 것이 가장 바람직하다.

[0181] 한편, 복합 표피층을 형성하는 고분자 탄성체는 용제 중에서 면적의 팽윤 현상은 일어나지만, 그 용제를 제거함으로써 면적 변화율이 5% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하가 되어, 거의 원래의 형상으로 되돌아가는 것이 바람직하다.

[0182] 그리고, 시트 기재의 수축률로부터 복합 표피층의 수축률을 뺀 때의 값은 1~25% 인 것이 바람직하고 20% 이하인 것이 바람직하고, 2~10% 인 것이 가장 바람직하다. 이와 같이 시트 기재의 수축률이 복합 표피층의 수축률보다 큰 경우에는 시트 기재는 표피의 원래의 면적에 대하여 수축하고 있기 때문에 복합 표피층이 조금 남는 느낌을 갖고, 은면의 땅김감이 없는 소프트한 시트상물을 얻을 수 있다. 복합 표피층의 원래의 면적에 대한 시트 기재의 수축이 적은 경우에는 그 복합 표피층과의 면적차가 작아 표면층이 남는 느낌이 거의 없고 은면의 땅김감을 느끼는 경향이 있다. 한편, 표피의 원래의 면적에 대한 시트 기재의 수축이 지나치게 큰 경우에는 그 표피와의 면적차가 지나치게 커, 표면층이 남기 때문에 생기는 주름이 많이 발생하여 외관이 나쁜 표면이 되는 경향이 있다.

[0183] 또한 얻어진 피혁형 시트상물은 비빔 가공을 실시하는 것도 바람직하다. 비빔 가공의 방법으로서는 예를 들어 시트상물을 클램프에 파지하고, 일방의 클램프를 시트에 비빔 변형이 가해지도록 구동시키는 방법, 또는 2 개의 조합된 돌기를 갖는 스테이 사이에 시트상물을 통과시켜 시트상물에 돌기를 밀어넣으면서 주무르는 방법 등을 들 수 있다.

[0184] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 복합 표피층을 갖는 피혁형 시트상물은 고품위 외관을 가지면서 은면의 땅김감이 없는 소프한 것으로, 또한 은면이 남는 느낌과 절곡시의 잔주름 외관을 갖고 있다. 또한 얻어진 피혁형 시트상물의 표면에는 고분자 탄성체 (B) 층에 존재하는 입자에 유래하는 구멍이 표면에 존재하고, 투습성 및 내수성이 우수한 은 부착조의 피혁형 시트상물이 된다.

[0185] (iv) 스웨이드조 표면을 갖는 표피층

[0186] 스웨이드조 표면을 갖는 표피층인 경우, 피혁형 시트상물은 스웨이드조 표피층 / 제 1 기체층 / 제 2 기체층의 순으로 구성된다.

[0187] 여기서 스웨이드조 외관이란, 극세 섬유의 입모를 갖는 것이고, 텁 길이가 균질한 것이 바람직하다. 극세 섬유의 섬도로서는 스웨이드조 외관을 얻기 위해서도 섬유 시트의 섬도와 동일하게, 0.2dtex 이하인 것이 바람직하고, 0.0001~0.05dtex 인 것이 특히 바람직하다. 또한 표면이 평활, 유연하고, 샤프한 초크마크성을 갖는 것이 바람직하다.

[0188] 이러한 스웨이드조 표피층을 갖는 시트상물을 제조하는 방법으로서는 종래 공지된 스웨이드조, 또는 누벽조의 인공 피혁을 제조하는 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 섬유 시트에 고분자 탄성체를 함침, 응고시킨 시트 기재 중의 해도형 섬유를 극세화시켜, 시트상물로 한 후, 표면을 연마함으로써 얻을 수 있다. 이 때 입모의 길이나 외관을 컨트롤하는 것은 섬유 시트의 외관 밀도를 규제하거나, 고분자 탄성체의 함침량을 늘리거나, 연마 조건을 컨트롤하는 것 등으로 가능하다.

[0189] 또한, 미리 극세 섬유속과 고분자 탄성체로 이루어지는 시트상물의 표면에, 고분자 탄성체의 용체를 함유하고, 또한 극세 섬유속의 비용체인 처리액을 부여하여 고분자 탄성체의 일부를 용해 또는 팽윤시킨 후, 건조시켜 재고화시키고, 그 후에 기모 또는 정모하는 것도 바람직한 방법이다. 이 방법에 의해서 표면 보풀의 탈락을 방지할 수 있다.

[0190] 고분자 탄성체의 용체를 함유하는 처리액으로서는 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로푸란 등의 고분자 탄성체의 양용매 또는 이들에 물, 알코올, 메틸에틸케톤, 상기 고분자 탄성체를 일부 혼합한 것이 바람직하게 사용된다.

[0191] 발명의 효과

[0192] 본 발명에 의하면, (1) 종래의 피혁형 시트상물에서는 갖고 있지 않은 신장 억제감이 강함에도 불구하고, 소프트하고 또한 저반발인 천연 피혁의 물성에 유사한 인공의 피혁형 시트상물, (2) 천연 피혁에 유사한 은면이 남는 느낌과, 절곡시의 잔주름 외관을 갖는 은 부착조 피혁형 시트상물이고, 또한 그와 같은 고품위 외관을 가지면서 은면의 땅김감이 없는 소프트한 은 부착조 피혁형 시트상물 및 (3) 통기, 투습 및 고품위 외관을 갖는 은 부착조 피혁형 시트상물 및 이들의 피혁형 시트상물의 제조 방법이 제공된다.

[0193] 본 발명의 피혁형 시트상물은 구두, 의료, 가구, 장갑 등의 재료에 적합하다.

### 실시예

- [0194] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 설명하겠지만, 본 발명이 이들에 의해 제한되는 것은 아니다. 실시예에서 특별한 언급이 없는 한, 퍼센트 (%), 비율은 중량%, 또는 중량 비율을 나타낸다. 실시예에 있어서의 측정치는 각각 다음과 같은 방법에 의한 것이다.
- [0195] (1) 두께
- [0196] 스프링식 다이얼 게이지 (하중  $1.18\text{N/cm}^2$ ) 를 이용하여 측정한다.
- [0197] (2) 중량
- [0198]  $10\text{cm} \times 10\text{cm}$  로 절단한 시험편을 정밀 천칭을 이용하여 측정한다.
- [0199] (3) 제 1 기체층 두께
- [0200] 기재의 단면 전자 현미경 사진으로 측정하여 평균치를 채용한다.
- [0201] (4) 표피층 중의 기체층 이외의 두께 (필름층 두께)
- [0202] 이형지 위에 고분자 탄성체 용액의 단위 면적당 중량을 합쳐 도포한 후, 건조시킨 후의 필름의 두께를 측정하여 구한다.
- [0203] (5) 제 1 기체층 중의 고분자 탄성체량 (wet)
- [0204] 고분자 탄성체를 도포한 용액의 단위 면적당 중량을 제 1 기체층 중의 고분자량 (wet) 으로 하였다.
- [0205] (6) 제 1 기체층 중의 섬유량
- [0206] 추출 전 기재의 전체 두께 a 로, 제 1 기체층 두께 (고분자 탄성체의 함침층 깊이) b 를 나누어, 제 1 기체층 부분의 비율을 계산하고, 그것에 추출 후의 섬유의 단위 면적당 중량 (추출 전의 단위 면적당 중량  $\times$  미추출 섬유의 구성비) c 를 곱하여 제 1 기체층 (함침층) 부분의 섬유의 단위 면적당 중량을 산출한다.
- [0207] (제 1 기체층 중의 섬유량) =  $(b / a) \times c$
- [0208] (7) 제 2 기체층 중의 섬유량
- [0209] 추출 전 기재의 전체 두께 a 에서 제 1 기체층 두께 (고분자 탄성체의 함침층 깊이) b 를 빼고, 그 값을 전체 두께 a 로 나누어, 제 2 기체층 (미함침층) 부분의 비율을 계산하고, 그것에 추출 후의 섬유의 단위 면적당 중량 (추출 전의 단위 면적당 중량  $\times$  미추출 섬유의 구성비) c 를 곱하여 산출한다.
- [0210] (미함침층 부분의 단위 면적당 중량) =  $((a - b) / a) \times c$
- [0211] (8) 5% 신장 응력 ( $\sigma_5$ ) / 20% 신장 응력 ( $\sigma_{20}$ ) / 인장 강력/ 신장률
- [0212] 피혁형 시트상물로부터 채취한 테스트 피스를, 항속 신장 시험기로 신장 시험하여 5%, 20% 신장시와 파단시의 하중의 값으로 나타낸다. 또한, 파단시의 신장률도 측정한다. 테스트 피스는 JIS-K-6550 5-2-1에 준거 한다.
- [0213] (9) 박리 강력
- [0214] 폭  $2.5\text{ cm} \times$ 길이  $15\text{cm}$  의 테스트 피스의 은면층측에, 같은 사이즈의 평직포를 접합한 PVC 시트를 우레탄계 접착제로 접착한다. 이 테스트 피스에  $2\text{ cm}$  간격으로 5 구간을 표시하고, 항속 인장 시험기로  $50\text{mm/min}$  의 속도로 박리 시험을 실시한다. 이 때의 박리 강력을 기록계에 기록하고  $2\text{cm}$  간격의 5 구간의 각각의 부분의 최소치를 읽어, 그 5 점의 평균치를 폭  $1\text{cm}$  당으로 환산하여 표시한다.
- [0215] (10) 인열
- [0216] 피혁형 시트상물로부터 채취한 테스트 피스에 랜싱을 형성하고, 항속 신장 시험기로 신장 시험하여 인열시의 하중의 변화를 평균치로 나타낸다.
- [0217] (11) 고분자 탄성체의 100% 신장 응력

- [0218] 수지 필름 (두께 약 0.1mm) 으로부터 채취한 테스트 피스를, 항속 신장 시험기로 100%/min 으로 신장시험하고, 100% 신장 시점의 하중을 읽어내어  $N/cm^2$  단위로 환산한다. 테스트 피스는 JIS-K-6301-2호형 텁벨법에 준거한다.
- [0219] (12) 고분자 탄성체의 용제 팽윤율
- [0220] 수지 필름 (두께 약 200 $\mu m$ ) 으로부터 채취한 15cm  $\times$  15cm 로 절단한 시험편에 10cm  $\times$  10cm 의 정방형을 표시하고, 80°C 의 톨루엔 중에 3 분 침식한 후에 이 표시 부분의 면적을 구하여 그 증가율을 구한다.
- [0221] (13) 외관 / 좌굴감 / 소프트감
- [0222] 표 중의 「외관」 「좌굴감」 「소프트감」 은 1~10 의 10 단계로 평가한다. 「5」 가 통상의 것이고, 수가 클수록 우수한 것을 나타낸다.
- [0223] (14) 탄성감
- [0224] 표 안의 「탄성감」 은 5 를 보통으로 하고, 수가 커질수록 탄성이 있고, 수가 작아질수록 탄성이 없는 것으로 하여 1~10 의 10 단계로 평가한다.
- [0225] (15) 강 연도 (캔틸리버법)
- [0226] 샘플로서 2cm  $\times$  약 15cm 의 것을 사용하고, JIS L-10966. 19. 1 에 기재되어 있는 45° 캔틸리버법에 준거하여 측정하였다. 단위는 cm 로 하였다.
- [0227] (16) 절곡 회복률
- [0228] 폭 1cm  $\times$  길이 9cm 의 테스트 피스의 표면을 하측으로 하여, 측정 다이의 가장자리로부터 1cm 튀어나오게 놓는다. 그 후 튀어나온 부분을 상측으로 절곡하여 9.8N 의 하중을 실어 방치한다. 하중을 가하고 나서 정확히 1 시간 후에 하중을 해방시키고, 해방시키고 나서 정확히 30 초 후에 그 접힌 곳이 수평의 다이로부터 어느정도까지 회복되는지를 분도기로 측정한다. 수평까지 회복된 경우 (180도) 를 100%, 절곡된 상태 그대로 변화가 없는 경우를 0% 로 한다.
- [0229] (17) 마모
- [0230] 테이버 마모 시험기를 이용하여 각각 하기 방법으로 측정한다.
- [0231] 마모 (감량); 마모륜 #280 하중 9.8N 으로 100 회 마모시의 중량 변화 (mg) 를 측정한다.
- [0232] 마모 (회수); 마모륜 CS10 하중 9.8 N 으로 외관 3 급까지의 횟수를 측정한다.
- [0233] 마모 (급); 마모륜 CS10 하중 9.8N 에서 1 만회 처리한 후의 상태를 5 급에서 1 급까지 등급으로 나타낸다. 5 급이 제일 마모가 적다.
- [0234] (18) 표면의 구멍수와 구멍의 직경
- [0235] 표면 및 단면에 존재하는 구멍의 직경 측정 방법은 기재의 표면 및 단면을 배율 1,000 배로 촬영한 전자 현미경 사진을 통해, 단위 면적 (1mm<sup>2</sup>) 당에 있어서의 구멍의 직경과 개수를 측정하고, 직경은 평균치를 구한다. 또한, 이 때의 구멍이 완전한 원이 아닌 경우는 그 구멍의 최대 직경을 측정하는 것으로 한다. 또한, 형상에 관해서는 단면 사진을 통해 그 각 구멍의 외접원과 내접원의 직경을 측정하여 그 비 (외접원 / 내접원) 를 계산한다.
- [0236] (19) 통기량
- [0237] JIS P-8117 의 방법에 준하여, 거얼리식 투기도 시험기 (Gurley densometer) 를 사용하여 측정한 50cm<sup>3</sup> 의 공기 가 통과하는 데에 필요한 시간으로부터 계산에 의해 「리터/cm<sup>2</sup> · hr」 의 단위로 환산한 값이다.
- [0238] (20) 내수압
- [0239] JIS L-1092 고수압법에 준거한다.
- [0240] (21) 투습도
- [0241] JIS L-1099 A-1 법 염화칼슘법에 준거한다. 측정은 1 시간 동안 3 회 실시하여 그 평균치를 구한다. 연어진 값을 24 배하여 1 일 (24 시간) 당 수치 (g/m<sup>2</sup> · 24hr) 로서 구한다.

[0242] (22) 방오성

5cm × 5cm로 절단한 시험편 위에 직경 36mm의 동그란 구멍이 있는 형판을 얹고, 원 부분이 시험편의 중앙에 오도록 고정한다. 시험편의 중앙에 소형 스푼을 이용하여 담뱃재를 3mg 놓고, 손가락으로 우측으로 25회, 좌측으로 25회, 계 50회 원을 그리듯이 문질러 바른다. 시험편을 뒤집어서 여분의 재를 떨어뜨린 후, 동그란 구멍이 있는 형판을 제거하고, 깨끗한 손가락으로 1회씩 손가락을 바꿔 3회 오물을 닦아내고, 다시 가볍게 물을 적신 탈지면으로 10회 와이핑하여 오물이 제거된 정도를 표준 견본과 비교하여 급(5급이 양호, 차례로 평가가 낮아져 1급이 불가)을 판정한다.

[0244] 이 시험에서 사용하는 담뱃재는 마일드 세븐(넛폰 타바코 산업(주))의 재를 유발로 갈아 으깬 것을 사용한다.

[0245] 실시예 1

도 성분인 나일론-6과 해성분인 저밀도 폴리에틸렌을 50/50으로 혼합 방사하여 섬도 9.0dtex의 해도형 복합 섬유를 얻었다. 얻어진 복합 섬유를, 커트 길이 51mm로 커트하여 원면을 얻었다. 이것을 카드와 크로스 레이어를 사용하여 웹로 하고, 니들 편칭을 1,000개/cm<sup>2</sup> 실시하고, 이어서 150°C의 열풍 챔버로 가열 처리하고, 기재가 식기 전에 30°C의 캘린더 롤로 프레스하고, 단위 면적당 중량 450g/m<sup>2</sup>, 두께 1.5mm, 외관 밀도 0.30g/cm<sup>3</sup>의 극세 섬유 형성성의 해도형 복합 섬유로 형성된 부직포(시트)를 얻었다.

[0247] 다음에, 100% 신장 응력이 1,080N/cm<sup>2</sup>인 고분자 탄성체(1)(폴리우레탄 수지, 크리스본 TF50P, 다이넛폰 잉크화학 공업(주)제, 고형분 농도 30중량%)을 디메틸포름아미드(이하 DMF라고 한다)와 메틸에틸케톤의 혼합용액(혼합비 4:6)으로 희석한 함침용액(1)(농도 15%)을, 용액 단위 면적당 중량 150g/m<sup>2</sup>(wet)가 되도록 먼저 얻은 부직포의 표면에 도포하여 시트 속에 충분히 스며들게 한 후, 120°C의 열풍 챔버로 건조시켰다. 또한, 같은 함침용액(1)을 단위 면적당 중량 150g/m<sup>2</sup>(wet)가 되도록 조금 전에 도포한 면에 다시 도포하여 시트 속에 충분히 스며들게 한 함침층을 형성시킨 후, 140°C의 열풍 챔버로 건조, 응고시켜, 표면측에만 고분자 탄성체(1)가 함침된 함침기재를 얻었다.

[0248] 이 때 함침 부여된 고분자 탄성체(1)는 충실한 상태로 표면측으로부터 평균 120μm의 깊이까지 분포하고 있는 것을 전자 현미경 사진으로 확인하였다. 기재 두께의 8%이다. 또한, 사용한 고분자 탄성체(1)의 유기용제에 대한 중량 감소율은 툴루엔(80°C, 3분간)에 대하여 1.6%이었다.

[0249] 그 후, 그 함침기재를 80°C의 툴루엔 중에서 딥과 넙을 반복하여 해성분인 폴리에틸렌 성분을 용해 제거하여 복합 섬유를 극세화하였다. 그 후, 90°C의 온수 속에서 기재에 함유되어 있는 툴루엔을 공비 제거하여 120°C의 열풍 챔버로 건조시켜, 섬유가 극세 섬유화된 피혁형 시트상물을 얻었다.

[0250] 또한 얻어진 피혁형 시트상물의 수지가 함침부여된 면에 200메시의 그라비아 롤로, 함침 폴리우레탄 수지의 양용매인 DMF를 20g/m<sup>2</sup>부여하고 건조시키고, 그 표면을 입도 #320의 연마 폐이퍼로 연마하여 표면 섬유를 기도 가공하여 입도를 갖는 스웨이드조의 피혁형 시트상물을 얻었다.

[0251] 그 스웨이드조의 피혁형 시트상물을 함금 염료를 사용하여 염색한 후, 비법 가공하여 마무리하였다. 얻어진 시트상물의 단면을 전자 현미경 사진으로 관찰한 바 고분자 탄성체(1)과 극세 섬유속으로 형성되는 함침층(제1기체층)과 미함침층(제2기체층)의 구조 형태는 연속적으로 변화되고 있었다. 또한, 함침층(제1기체층)은 대략 표면측으로부터 평균 105μm의 깊이까지 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그 함침층의 섬유와 고분자 탄성체의 비율은 29:71이고, 또한 폴리우레탄 수지가 존재하지 않는 미함침 부분(제2기체층)의 섬유의 단위 면적당 중량이 207g/m<sup>2</sup>이었다. 또한, 함침층 내에서는 평균 섬도 0.005dtex의 극세 섬유가 약 1,000개 수속된 섬유속 상태로 존재하고, 섬유속 내부에는 고분자 탄성체는 존재하지 않고, 극세 섬유속을 포위하고 있는 고분자 탄성체의 공극 공간에서는 극세 섬유가 공간 체적의 50%를 차지하고 있었다.

[0252] 얻어진 시트상물은 어느 방향으로도 신장되기 어렵고, 캔틸리버에 의한 강연도의 값이 세로 6.2cm, 가로 6.3cm로 되어 절곡 방향이 부드러운 소재의 특징이 관찰되었다. σ20/σ5의 값은 세로 3.7, 가로 4.8로 인공피혁으로서 우수한 값이면서, 절곡 회복률에 있어서 그 값이 5%로 거의 반발력이 없는 값으로 되었다. 얻어진 피혁형 시트상물은 매우 부드럽게 저반발인 소재이고, 쥐었을 때에 고급이며 부드러운 천연 피혁과 유사하였다. 물성을 표 1에 나타낸다.

[0253] 실시예 2

[0254] 실시예 1과 동일하게 나일론-6과 저밀도 폴리에틸렌의 해도형 복합 섬유를 사용하고, 단위 면적당 중량을 높

게 하고, 니들 편칭을 1,400 개/cm<sup>2</sup> 로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 단위 면적당 중량 570g/m<sup>2</sup>, 두께 2.3 mm, 외관 밀도 0.25g/cm<sup>3</sup> 의 부직포 (시트) 를 얻었다.

[0255] 다음에, 실시예 1 과 동일한 고분자 탄성체 (1) 의 함침 용액 (1) (농도 15%) 을 사용하고, 용액의 단위 면적당 중량을 340g/m<sup>2</sup> (wet) 로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 먼저 얻은 부직포의 표면에 도포하여 시트 속에 충분히 스며들게 한 후, 120°C 의 열풍 챔버로 건조시키, 표면측에만 고분자 탄성체가 함침된 함침 기재를 얻었다. 이 때 함침 부여된 고분자 탄성체 (1) 은 충실한 형태로 표면측으로부터 평균 150μm 의 깊이까지 분포하고 있는 것을, 전자 현미경 사진으로 확인하였다. 기재 두께의 6.5% 이다.

[0256] 그 후, 그 함침 기재로부터 실시예 1 과 동일하게 폴리에틸렌 성분을 용해 제거하여 섬유가 극세화된 피혁형 시트상물을 얻었다.

[0257] 또한 얻어진 피혁형 시트상물의 표면을 실시예 1 과 동일하게 표면처리하여 입모, 염색된 스웨이드조의 피혁형 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물의 단면을 전자 현미경 사진으로 관찰한 바 고분자 탄성체 (1) 와 극세 섬유속으로 형성되는 함침층 (제 1 기체층) 과 미함침층 (제 2 기체층) 의 구조 형태는 연속적으로 변화하고 있었다. 또한, 함침층 (제 1 기체층) 은 대략 표면측으로부터 평균 128μm 의 깊이까지 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 함침층 내에서는 극세 섬유가 섬유속 상태로 존재하고, 섬유속 내부에는 고분자 탄성체는 존재하지 않고, 극세 섬유속을 포위하고 있는 고분자 탄성체의 공극 공간에서는 극세 섬유가 공간 체적의 50% 를 차지하고 있었다.

[0258] 얻어진 시트상물은 그 두께에 비하여 종횡 경사 어느 방향으로도 신장되기 어렵고, 쥐었을 때에 고급이며 부드러운 천연 피혁과 유사한 매우 부드럽고 저반발인 소재이었다. 물성을 표 1 에 함께 나타낸다.

[0259] 실시예 3

[0260] 실시예 1 과 동일하게 나일론-6 과 저밀도 폴리에틸렌의 해도형 복합 섬유를 사용하고, 단위 면적당 중량을 높게 하고, 니들편칭을 1,400 개/cm<sup>2</sup> 로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여, 단위 면적당 중량 870g/m<sup>2</sup>, 두께 2.8 mm, 외관 밀도 0.31g/cm<sup>3</sup> 의 부직포 (시트) 를 얻었다.

[0261] 다음에, 실시예 1 과 동일한 고분자 탄성체 (1) 의 함침 용액 (1) (농도 15%) 을 사용하여 용액의 단위 면적당 중량을 320g/m<sup>2</sup> (wet) 이 되도록 먼저 얻은 부직포의 표면에 도포하고, 시트 속에 충분히 스며들게 한 후, 120°C 의 열풍 챔버로 건조시키고, 이어서 동일한 함침 용액을, 조금 전과 반대 면에, 단위 면적당 중량 320g/m<sup>2</sup> 가 되도록 표면에 도포하여 시트 속에 충분 스며들게 한 후, 120°C 의 열풍 챔버로 건조시키고, 시트의 중심부 이외의 기재 양표면측만 고분자 탄성체 (1) 를 함침한 양면 함침 기재를 얻었다. 이 때 함침 부여된 고분자 탄성체 (1) 는 충실한 형태로 기재 양 표면측으로부터 각각 평균 150μm 의 깊이까지 분포하고 있는 것을 전자 현미경 사진으로 확인하였다. 함침 깊이는 편면 4.5% 이다.

[0262] 그 후, 그 함침 기재로부터 실시예 1 과 동일하게 폴리에틸렌 성분을 용해 제거하여 섬유가 극세화된 시트상물을 얻었다.

[0263] 그 후, 시트상물의 고분자 탄성체가 함침 부여된 양면을, 각각 200 메시의 그라비아 롤로 DMF 를 20g/m<sup>2</sup> 부여하여 건조시키고, 이어서 그 양 표면을 입도 #320 의 연마 폐이퍼로 연마하여 표면 섬유를 기모 가공한 후, 고분자 탄성체의 미함침 부분인 두께의 반의 부위에서 슬라이스를 실시하여 스웨이드조의 외관의 피혁형 시트상물을 얻었다.

[0264] 또한 얻어진 피혁형 시트상물을 실시예 1 과 동일하게 처리하여 입모, 염색된 스웨이드조의 피혁형 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물의 단면을 전자 현미경 사진으로 관찰한 바, 고분자 탄성체 (1) 과 극세 섬유속으로 형성되는 함침층 (제 1 기체층) 과 미함침층 (제 2 기체층) 의 구조 형태는 연속적으로 변화하고 있었다.

또한, 함침층 (제 1 기체층) 은 대략 표면측으로부터 평균 125μm 의 깊이까지 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 함침층 내에서는 극세 섬유가 섬유속 상태로 존재하고, 섬유속 내부에는 고분자 탄성체는 존재하지 않고, 극세 섬유속을 포위하고 있는 고분자 탄성체의 공극 공간에서는 극세 섬유가 공간 체적의 50% 를 차지하고 있었다.

[0265] 얻어진 시트상물은 그 두께에 비하여 종횡 경사 어느 방향으로도 신장되기 어렵고, 저응력으로 변형되기 쉽지만, 조금 신장되면 신장이 멈추는 소프트한 천연 피혁 특유의 특징이 관찰되었다. 물성을 표 1 에 함께 나타낸다.

## 실시예 4

실시예 2 와 동일한 가공을 하여 섬유가 극세화된 피혁형 시트상물을 얻었다.

또한 얻어진 괴혁형 시트상물의 표면을 입모화 처리하여 스웨이드조로 하는 대신에, 은면조로 하기 위해서 고분자 탄성체층을 표면에 부여하였다.

즉, 고분자 탄성체 (2)로서 100% 신장 응력이  $325\text{N/cm}^2$  인 폴리우레탄 수지 (Cu9430NL, 다이니치 정화 공업 (주) 제, 고형분 농도 30 중량%) 를 DMF 와 메틸에틸케톤의 혼합 용액 (혼합비 4 : 6) 으로 희석한 필름충용 용액 (1) (고형분 농도 15%) 을 이형지 (AR-74M, 두께 0.25mm, 아사히 롤 (주) 제) 상에 단위 면적당 중량 130g/ $\text{m}^2$  (wet) 로 도포하여 처음에  $100^\circ\text{C}$  에서 3 분간 건조시켰다. 다음에 이 얇어진 필름 위에, 100% 신장 응력이  $245\text{N/cm}^2$  인 고분자 탄성체 (3) (크리스본 TA265, 가교형 폴리우레탄 수지, 다이닛론 잉크 화학 공업 (주) 제, 고형분 농도 65 중량%) 20 부, 100% 신장 응력이  $245\text{N/cm}^2$  인 고분자 탄성체 (4) (크리스본 TA290, 가교형 폴리우레탄 수지, 다이닛론 잉크 화학 공업 (주) 제, 고형분 농도 45 중량%) 80부, 이소시아네이트계 가교제 (콜로네이트 L, 닛론 폴리우레탄 (주) 제) 15부, 가교 촉진제 (크리스본 액셀 T, 다이닛론 잉크 화학 공업 (주) 제) 3 부, DMF 10 부로 배합한 바인더용 용액 (1) 을, 단위 면적당 중량 100g/ $\text{m}^2$  (wet) 로 도포하고, 그 위에 그 괴형형 시트상물의 고분자 탄성체 (1) 가 함침 부여된 면을 접합면으로 하여 접합한 후,  $100^\circ\text{C}$  에서 30 초 건조시키고, 이어서  $70^\circ\text{C}$  에서 48 시간 에이징을 한 후, 12 시간 방치 냉각을 실시하고, 이형지를 분리하여 표면에 고분자 탄성체의 충을 갖는 은 부착조의 괴형형 시트상물을 얻었다.

또한 그 후 그 시트상물의 표피층을 갖는 표면에, 100% 신장 응력이  $350\text{N/cm}^2$  인 폴리우레탄 수지를 200 메시의 그라비아 롤로 마무리한 후, 유연제를 부여하여 비빔 가공을 하였다.

얻어진 피혁형 시트상물의 단면을 전자 현미경 사진으로 관찰한 바 고분자 탄성체가 존재하는 함침층 (제 1 기체층) 은 표면측의 접착층의 하측으로부터 평균  $128\mu\text{m}$  의 깊이까지 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그 함침층의 섬유와 고분자 탄성체의 비율은 27:73 이고, 또한 고분자 탄성체가 존재하지 않는 미함침 부분 (제 2 기체층) 의 섬유의 단위 면적당 중량이  $266\text{g/m}^2$  이었다. 또한, 함침층 내에서는 극세 섬유가 섬유 속 상태로 존재하고, 섬유속 내부에는 고분자 탄성체는 존재하지 않고, 극세 섬유속을 포위하고 있는 고분자 탄성체의 공극 공간에서는 극세 섬유가 공간 체적의 50% 를 차지하고 있었다.

또한, 이 피혁형 시트상물은 좌굴감이 양호하고, 쥐었을 때에 고급이며 부드러운 천연 피혁과 유사한 매우 부드럽고 저반발인 소재이었다. 물성을 표 1에 함께 나타낸다.

丑 1

탄성감	2	2	2	4
강 연도 세로 / 가로	6.2/6.3	6.2/6.3	5.9/5.8	6.4/6.2
절곡 회복률 %	5	9	4	51
마모 (감량) mg	54.8	48.5	55.7	-

## [0274] 비교예 1

실시예 1 과 동일하게 나일론-6 과 저밀도 폴리에틸렌의 해도형 복합 섬유를 사용하고, 단위 면적당 중량을 높게 하고, 니들 편칭을 1,400 개/cm<sup>2</sup> 로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여, 단위 면적당 중량 500g/m<sup>2</sup>, 두께 1.5mm, 외관 밀도 0.33g/cm<sup>3</sup> 의 부직포를 얻었다.

다음에, 실시예 1에서 사용한 고분자 탄성체 (1) 를, 실시예 1과 달리 DMF 만으로 용해한 함침 용액 (2) (농도 15%) 를, 용액의 단위 면적당 중량 870g/m<sup>2</sup> (wet) 가 되도록 함침시키고, 10% DMF 수용액 중에 침지하여 습식 응고시켰다. 그 후 40°C 의 온수 중에서 충분히 세정하여 고분자 탄성체의 함침 기재를 얻었다. 이 때 함침 부여된 고분자 탄성체 (1) 는 다공화한 형태로 전층에 평균적으로 분포하고 있는 것을 전자 현미경 사진으로 확인하였다.

그 후, 그 함침 기재로부터 실시예 1 과 동일하게 폴리에틸렌 성분을 용해 제거하여 섬유가 극세화된 피혁형 시트상물을 얻었다.

또한 얻어진 피혁형 시트상물의 표면을 실시예 1 과 동일하게 표면 처리하여 입모, 염색된 스웨이드조의 피혁형 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물의 단면을 전자 현미경 사진으로 관찰한 바 고분자 탄성체는 시트 전층에 존재하고 있고, 구조 형태에 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그 섬유와 고분자 탄성체의 비율은 66:34 이고, 또한 고분자 탄성체가 존재하지 않는 미함침 부분은 존재하지 않았다.

얻어진 시트상물은 절곡 방향으로 부드럽고, 저응력이며 변형되기 쉬운 특징이 관찰되었지만, 절곡 회복률에 있어서는 79% 로 반발이 강한 소재이고, 기존의 부드러운 인공 피혁과 동일한 질감이었다. 물성을 표 2 에 나타낸다.

## [0280] 비교예 2

비교예 1에서 사용한 100% 신장 응력이 1,080N/cm<sup>2</sup> 인 고분자 탄성체 (1) 의 함침 용액 (2) 대신에, 고분자 탄성체 (1) 과 100% 신장 응력이 600N/cm<sup>2</sup> 인 고분자 탄성체 (2) 를 30 : 70 이 되는 비율로, DMF 중에 용해한 함침 용액 (3) (농도 13%) 을 사용하고, 함침 용액의 단위 면적당 중량을 776g/m<sup>2</sup> (wet) 로 하는 것 이외에는 비교예 1 과 동일하게 하여 섬유가 극세화된 피혁형 시트상물을 제조하였다.

또한 얻어진 피혁형 시트상물의 표면을 이번에는 실시예 3 과 동일하게 양면 표면 처리하여 양면에 입모를 갖는 스웨이드조의 피혁형 시트상물을 얻었다. 이어서 두께의 반으로 슬라이스를 실시함으로써 표면이 스웨이드조 외관의 피혁형 시트상물을 얻었다.

또한 얻어진 피혁형 시트상물을 실시예 3 과 동일하게 처리하여 염색된 스웨이드조의 피혁형 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물의 단면을 전자 현미경 사진으로 관찰한 바 다공의 고분자 탄성체가 기재 전층에 균일하게 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그 섬유와 고분자 탄성체의 비율은 71:29 이고, 또한 고분자 탄성체가 존재하지 않는 미함침 부분은 존재하지 않았다. 또한 이 시트상물은 절곡 방향으로 매우 부드럽지만, 신장 억제성이 낮음에도 불구하고, 절곡 회복률이 85% 로 반발이 강하고, 인열 강력이 낮은 소재이었다. 물성을 표 2 에 함께 나타낸다.

## [0284] 비교예 3

실시예 1 과 동일하게 나일론-6 과 저밀도 폴리에틸렌의 해도형 복합 섬유를 사용하고, 단위 면적당 중량을 낮게 한 것 이외에는 동일하게 하여 단위 면적당 중량 370g/m<sup>2</sup>, 두께 1.4mm, 외관 밀도 0.26g/cm<sup>3</sup> 의 부직포를 얻었다.

이어서 이 부직포를, 100% 신장 응력이 1,080N/cm<sup>2</sup> 인 고분자 탄성체 (1) 와, 100% 신장 응력이 2,750N/cm<sup>2</sup> 인 고분자 탄성체 (5) (폴리우레탄 수지, 크리스본 TF300TD, 다이닛론 잉크 화학 공업 (주) 제, 고형분 농도 30 중량%) 의 비율이 6:4 가 되도록 DMF 중에 용해한 함침 용액 (4) (고형분 농도 15 중량%) 에 침지 · 함침하여 함침액의 단위 면적당 중량이 920g/m<sup>2</sup> (wet) 가 되도록 여분의 함침액을 스퀴즈하고, 계속해서 100% 신장 응력이 1,080N/cm<sup>2</sup> 인 고분자 탄성체 (1) 와, 100% 신장 응력이 340N/cm<sup>2</sup> 인 고분자 탄성체 (6) (폴리우레탄 수지, 크리

스본 TF700S, 다이닛론 잉크 화학 공업 (주) 제, 고형분 농도 30 중량%의 비율이 9 : 1 이 되도록 DMF 중에 용해한 습식 코트 용액 (1) (고형분 농도 20 중량%)을 단위 면적당 중량 150g/m<sup>2</sup> (wet) 가 되도록 표면에 코트하였다. 이어서 이 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 시트를, 12%의 DMF 수용액 중에 침지하여 습식 응고시킨 후, 40°C의 온수 속에서 충분히 세정하고, 135°C의 열풍 챔버로 건조시켜, 해도형 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 기재 위에, 고분자 탄성체로 이루어지는 표피층을 가진 기재를 얻었다. 여기서의 고분자 탄성체는 모두 습식 응고에 의해 연속 다공을 갖는 다공질로 되어 있고, 또한 함침 부여된 고분자 탄성체는 다공화한 형태로 전층에 균일하게 분포하고 있는 것을 전자 현미경 사진으로 확인하였다.

[0287] 그 후, 얻어진 기재로부터, 실시예 1 과 동일하게 폴리에틸렌 성분을 용해 제거하여 극세 섬유와 다공 고분자 탄성체로 이루어지는 시트상물을 얻었다. 또한 얻어진 시트상물의 표피층을 갖는 면에 엠보싱 가공하여 주름 무늬를 부여한 후, 100% 신장 응력이 350N/cm<sup>2</sup> 인 폴리우레탄 수지를 200 메시의 그라비아 롤로 마무리 도포한 후, 유연제를 부여하여 비빔 가공을 실시하였다.

[0288] 얻어진 은면을 갖는 시트상물은 그 시트상물의 단면을 전자 현미경 사진으로 관찰한 바 고분자 탄성체가 단면 전층에 균일하게 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그 섬유와 고분자 탄성체의 비율은 52:48 이고, 또한 고분자 탄성체가 존재하지 않는 미함침 부분은 존재하지 않았다. 또한, 이 시트상물은 절곡 방향으로 견고한 느낌이 있는 경도의 소재로 탄성은 있지만, 소프트성이 결여되어 있고, 절곡 회복률이 83%로 반발이 강한 소재이고, 또한 표면의 은면층에서의 좌굴감도 그다지 좋지 않은 것이었다. 또한, 그 표면에는 코트층이 평균 230μm 있음에도 불구하고, 함침층의 극세 섬유에 유래하는 보풀이 발생되어 표면 품위도 낮은 것이었다. 물성을 표 2에 함께 나타낸다.

표 2

[0289]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
두께 mm	1.10	0.48	1.05
중량 g/m <sup>2</sup>	380	162	325
제 1 기체층 두께 μm	ALL	ALL	ALL
고분자량 (wet) g/m <sup>2</sup>	870	388	920
섬유량 g/m <sup>2</sup>	250	125	185
제 2 기체층 섬유량 g/m <sup>2</sup>	-	-	-
인장 강력 세로 N/cm	140.0	6.7	113.2
가로 N/cm	136.0	4.2	91.4
신장률 세로 %	82	66	73
가로 %	140	117	112
5% 신장 응력 σ <sub>5</sub> 세로 N/cm	2.5	0.7	5.7
가로 N/cm	0.7	0.1	1.3
20% 신장 응력 σ <sub>20</sub> 세로 N/cm	24.2	2.8	30.5
가로 N/cm	5.7	0.4	9.8
σ <sub>20</sub> / σ <sub>5</sub> 세로 / 가로	9.7/8.1	3.9/4.8	5.4/7.5
박리 강력 N/cm	22	13	20
인열 세로 / 가로 N	62.0/57.0	1.8/1.5	23.0/26.0
외관	7	7	2 (보풀)
좌굴감	6	6	5
소프트감	7	7	5
탄성감	6	5	7
강연도 세로 / 가로	6.7/5.3	7.4/4.1	14.2/11.3
절곡 회복률 %	79	85	83
마모 (감량) mg	105.6	180.0	-

[0290]

실시예 5

[0291]

실시예 1 과 동일하게 나일론-6 과 저밀도 폴리에틸렌의 해도형 복합 섬유를 사용하고, 단위 면적당 중량과, 니들 편칭을 1,000 개/cm<sup>2</sup>로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 단위 면적당 중량 약 370g/m<sup>2</sup>, 두께 1.4mm, 외관 밀도 0.26g/cm<sup>3</sup>의 부직포 (시트) 를 얻었다.

[0292]

다음에, 100% 신장 응력이 1,080N/cm<sup>2</sup> 인 고분자 탄성체 (1) 의 DMF 용액 (고형분 농도 15%) 을, 먼저 얻은 부직

포에 단위 면적당 중량 920g/m<sup>2</sup> (wet) 함침하고, 12% 의 DMF 수용액 중에 침지하여 습식 응고시킨 후, 40°C 의 온수 속에서 충분히 세정하고 135°C 열풍 챔버로 건조시켜, 해도형 복합 섬유와 다공질 고분자 탄성체로 이루어지는 섬유 시트 기재를 얻었다.

[0293] 한편, 실시예 4 와 동일한 100% 신장 응력이 325N/cm<sup>2</sup> 인 고분자 탄성체 (2) 를 사용한 필름충용 용액 (1) 을 사용하여 이형지 (AR-74M, 아사히 룰 (주) 제) 위에, 도포량, 단위 면적당 중량 250g/m<sup>2</sup> (wet) 로 도포하고, 그 위에 해도형 섬유와 다공질 고분자 탄성체로 이루어지는 섬유 시트 기재를 접합한 후, 100°C 에서 30 초 건조시키고, 이어서 70°C 에서 48 시간 에이징을 한 후 12 시간 방치 냉각을 실시하고 이형지를 분리하여 표면에 고분자 탄성체로 이루어지는 표피층을 가진 시트상물을 얻었다.

[0294] 이 때 기재에 접합하지 않고 이형지 위에 도포, 건조시킨 표피용의 필름의 두께는 29μm 이고, 밀도는 1.3g/cm<sup>3</sup> 이었다. 또한 이 고분자 탄성체 (2) 의 필름 (두께 200μm) 을 제조하고, 80°C 의 툴루엔 중에서 3 분 침지한 후의 중량 감소율은 5.5 중량% 이고, 그 때의 필름의 면적 팽윤율이 113.2% 이었다. 또한, 이 필름으로부터 툴루엔을 완전히 제거한 후의 면적 감소율은 1.2% 이고, 80°C 의 툴루엔 중에서 처리를 하더라도 외관의 변화가 적은 고분자 탄성체이었다.

[0295] 그 후, 시트상물을 80°C 의 툴루엔 중에서 딥파 닦을 반복하여, 해도형 섬유의 해 성분인 폴리에틸렌 성분을 용해 제거하여 해도형 섬유를 극세화하였다. 이어서, 90°C 의 온수 속에서 시트상물에 함유되어 있는 툴루엔을 공비 제거하고, 120°C 의 열풍 챔버로 건조시켜, 극세 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 시트상물을 얻었다. 이 해 성분 제거 공정에서의 시트상물의 면적 수축률은 4% 이었다.

[0296] 또한 얻어진 시트상물의 고분자 탄성체로 이루어지는 표피층을 갖는 면에, 100% 신장 응력이 350N/cm<sup>2</sup> 인 폴리우레탄 수지를 200 메시의 그라비아 룰로 마무리 도포한 후, 유연제를 부여하여 비빔 가공을 하였다.

[0297] 얻어진 은 부착조의 피혁형 시트상물은 소프트하며 탄성이 있어, 표면의 은면층에 고급 천연 피혁과 유사한 남는 느낌이 발현되고, 쇠굴감도 매우 양호한 것으로 되었다. 또한 이 표면에서의 접착 박리 성능은 29N/cm<sup>2</sup> 로 매우 양호한 결과가 얻어졌다. 또한, 그 표면의 단면을 현미경으로 관찰한 바, 제 1 기체층인 표피층 내에는 기체를 구성하는 극세 섬유가 섬유속 상태로 침입하고, 제 1 기체층을 구성하는 고분자 탄성체가 그 섬유 속의 외주를 포위하고 있지만, 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않았다. 또한 이 제 1 기체층 내에서는 극세 섬유와 고분자 탄성체는 실질적으로 비접합화되어 있고, 섬유속의 외주를 포위하고 있는 고분자 탄성체의 공극 공간을 극세 섬유가 체적 50% 를 차지하고 있었다. 또한, 고분자 탄성체로 이루어지는 표피층은 다공화되지 않은 총실층이고, 그 두께는 평균 34.8μm 이었다.

[0298] 또한, 시트상물의 제 1 기체층 이외의 부분인 제 2 기체층은 고분자 탄성체 및 극세 섬유속으로 형성되고, 고분자 탄성체가 그 섬유속의 외주를 포위하고 또한 그 섬유속의 내부에는 고분자 탄성체가 존재하지 않지만, 제 1 기체층에 비하여 그 섬유속의 외주를 포위하는 고분자 탄성체의 공극 공간의 면적이 큰 구조 형태를 갖고 있었다. 또한, 제 1 기체층과 제 2 기체층은 두께 방향을 따라 구조 형태가 연속적으로 변화하고 있었다. 그 물성을 표 3 에 나타낸다.

[0299] 실시예 6

[0300] 해도형 복합 섬유와 다공질 고분자 탄성체로 이루어지는 섬유 시트 기재를 실시예 5 와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0301] 한편, 실시예 4 에서 사용한 고분자 탄성체 (2) 의 필름충용 용액 (1) (농도 15%) 을 이형지 (AR-74M, 아사히 룰 (주) 제) 위에 단위 면적당 중량 100g/m<sup>2</sup> (wet) 로 도포하여 처음에 100°C 에서 3 분간 건조시켰다. 이 때 얻어진 고분자 탄성체의 필름층의 두께는 평균 11.5μm 이고, 밀도는 1.3g/cm<sup>3</sup> 이었다.

[0302] 다음에 100% 신장 응력이 245N/cm<sup>2</sup> 의 가교형의 고분자 탄성체를 사용한 실시예 4 와 동일한 바인더 용액 (1) 을, 먼저 얻어진 필름층 상에, 도포량 130g/m<sup>2</sup> (wet) 로 도포하고, 그 위에 해도형 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 기재를 부착한 후, 100°C 에서 30 초 건조시키고, 이어서 70°C 에서 48 시간 에이징을 한 후, 12 시간 방치 냉각을 하고 이형지를 분리하여 표면에 고분자 탄성체로 이루어지는 표피층을 가진 시트상물을 얻었다.

[0303] 이 때 기재에 접합하지 않고 이형지 상에 도포, 건조시킨 표피용의 필름 중, 제 1 기체층이 되는 접착층의 두께는 49μm 이고, 밀도는 1.0g/cm<sup>3</sup> 이었다. 또한 여기서 사용한 바인더 용액 (1) 으로 두께 200μm 의 필름을 제조하고, 80°C 의 툴루엔 중에서 3 분 침지한 후의 중량 감소율은 2.6 중량% 이고, 그 때의 필름의 면적 팽윤율이 96.0% 이었다. 또한, 이 필름으로부터 툴루엔을 완전히 제거한 후의 면적 변화율은 0.8% 로 되어 있고,

80°C 의 툴루엔 중에서 처리를 하더라도 외관의 변화가 적은 고분자 탄성체인 것을 확인할 수 있었다. 또한 이 필름을 DMF 용액에 20°C 30 분 침지시켰지만, 용해율은 5% 이하이고 불용이었다.

[0304] 그 후, 얻어진 시트상물을 80°C 의 툴루엔 중에서 딥파 넓을 반복하고, 해도형 섬유의 해성분인 폴리에틸렌 성분을 용해 제거하여 해도형 섬유를 극세화하였다. 그 후, 90°C 의 온수 중에서 기재에 함유되어 있는 툴루엔을 공비 제거하고, 120°C 열풍 챔버로 건조시켜, 극세 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 시트상물을 얻었다. 이 때 시트상물의 면적 수축은 3% 이었다.

[0305] 또한 얻어진 시트상물의 표면에 실시예 5 와 동일하게, 폴리우레탄 수지를 그라비아 롤로 도포하고 유연제를 부여하여 비빔 가공을 하였다.

[0306] 얻어진 은 부착조의 괴혁형 시트상물은 소프트하며 표면 좌굴감이 양호한 것으로 되었다. 또한 이 표면에서의 접착 박리 성능은 27N/cm 로 매우 양호한 결과가 얻어졌다. 또한, 그 표면의 단면을 현미경으로 관찰한 바, 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 제 1 기체층의 표면에, 섬유를 함유하지 않는 충실 표피층이 존재하는 것 이외에는 극세 섬유와 고분자 탄성체의 관계는 실시예 5 와 동일하였다. 또한, 고분자 탄성체로 이루어지는 충실 표피층과 제 1 기체층은 다공화되지 않은 충실층이고, 그 두께는 평균 65.3 $\mu\text{m}$  이었다. 그 중 충실 표피층의 두께가 11.5 $\mu\text{m}$ , 제 1 기체층의 두께가 53.8 $\mu\text{m}$  이다. 물성을 표 3 에 함께 나타내었다.

[0307] 실시예 7

[0308] 해도형 복합 섬유와 다공질 고분자 탄성체로 이루어지는 섬유 시트 기재를, 실시예 5 와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0309] 한편, 실시예 4 와 동일한 고분자 탄성체 (2) 의 필름충용 용액 (1) (농도 15%) 을 사용하고, 이형지 (AR-74M, 아사히 롤 (주) 제) 위에 단위 면적당 중량 60g/m<sup>2</sup> (wet) 로 도포하여 처음에 100°C 에서 3 분간 건조시켰다. 이 때 얻어진 고분자 탄성체 필름층의 두께는 평균 6.9 $\mu\text{m}$  이고, 밀도는 1.3g/cm<sup>3</sup> 이었다.

[0310] 다음에 얻어진 필름 위에, 실시예 4 와 동일한 바인더 용액 (1) 을, 단위 면적당 중량 90g/m<sup>2</sup> (wet) 로 도포하고, 그 위에 해도형 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 기재를 부착한 후, 100°C 에서 30 초 건조시키고, 이어서 70°C 에서 48 시간 에이징을 한 후, 12 시간 방치 냉각을 하고, 이형지를 분리하여 표면에 고분자 탄성체의 층을 가진 시트상물을 얻었다. 이 때 기재에 접합하지 않고 이형지 위에 도포, 건조시킨 표피용의 필름 중, 제 1 기체층으로 이루어지는 접착층의 두께는 34 $\mu\text{m}$  이고, 밀도는 1.0g/cm<sup>3</sup> 이었다.

[0311] 그 후, 실시예 6 과 동일한 가공을 하여 은 부착조 괴혁형 시트상물로서 마무리하였다. 폴리에틸렌 성분 제거 공정에서의 시트상물의 면적 수축은 6% 이었다.

[0312] 얻어진 은 부착조 괴혁형 시트상물은 매우 소프트하고, 표면의 은연층에 고급스런 남는 느낌이 발현되어 좌굴감이 양호한 것으로 되었다. 또한 이 표면에서의 접착 박리 성능은 26N/cm 로 양호한 결과가 얻어졌다. 또한, 그 표면의 단면을 현미경으로 관찰한 바, 실시예 6 과 같이 극세 섬유속이 존재하고, 극세 섬유와 고분자 탄성체의 관계는 실시예 6 과 동일하였다. 극세 섬유와 고분자 탄성체는 실질적으로 비접합화되어 있었다. 또한, 고분자 탄성체로 이루어지는 충실 표피층과 제 1 기체층은 다공화되지 않은 충실층이고, 그 두께는 평균 45.0 $\mu\text{m}$  이었다. 충실 표피층이 6.9 $\mu\text{m}$ , 제 1 기체층이 38.1 $\mu\text{m}$  이다. 물성을 표 3 에 함께 나타내었다.

[0313] 실시예 8

[0314] 해도형 복합 섬유와 다공질 고분자 탄성체로 이루어지는 섬유 시트 기재를 실시예 5 와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0315] 한편, 고분자 탄성체의 수 분산액 (1) 으로서, 물분산 타입의 고분자 탄성체 (수성 자기 유화형 폴리우레탄 수지, 하이드란 TMS-172, 다이닛론 잉크 화학 공업 (주) 제, 고형분 농도 35 중량%) / 수 분산성 흑안료 (DISPERSE HG-950, 다이닛론 잉크 화학 공업 (주) 제) / 발수성 미립자 S-21 (메틸화실리카 함유량 12%, 마츠모토 유지 제약 (주) 제, 고형분 농도 20 중량%) / 발수성 미립자 C-10 (메틸화실리카 함유량 5.9%, 마츠모토 유지 제약 (주) 제, 고형분 중량 30%) / 우레탄계 중점제 (하이드란 WL 아시스타 T1, 다이닛론 잉크 화학 공업 (주) 제) / 이소시아네이트계 가교제 (하이드란 WL 아시스타 C3, 다이닛론 잉크 화학 공업 (주) 제)= 100 / 5 / 30 / 20 / 1 / 4 (중량부) 로 배합하였다. 이 수 분산액 (1) 을 이형지 (AR-144SM, 두께 0.25mm, 아사히 롤 (주) 제) 위에 도포 두께 300 $\mu\text{m}$  (wet) 로 도포하고, 처음에 70°C 에서 3 분간 예비 건조시켰다. 이 때의 필름 중의 수 함유량은 60 wt% 이었다. 이어서 95°C 에서 3 분간, 120°C 에서 10 분간의 3 단계로 건조시키

고, 두께 0.10mm, 단위 면적당 중량 59g/m<sup>2</sup>의 고분자 탄성체로 이루어지는, 밀도 0.59g/cm<sup>3</sup>의 독립 다공을 갖는 다공질 시트를 형성하였다.

[0316] 다음에, 고분자 탄성체의 수 분산액 (2)으로서, 수 분산 타입의 고분자 탄성체 (수성 폴리우레탄 수지, 하이드란 TMA-168, 다이Nit 폴리 우레탄 (주) 제, 고형분 농도 45 중량%) / 수 분산성 흑안료 (DISPERSE HG-950) / 우레탄계 증점제 (하이드란 WL 아시스타 T1) / 이소시아네이트계 가교제 (하이드란 WL 아시스타 C3) = 100 / 5 / 1 / 10 (부)로 배합하였다. 이 수 분산액 (2)을 접착제 배합액으로서, 수 분산액 (1)으로부터 얻어진 다공질 시트 위에, 도포 두께 150μm (wet)로 건조 단위 면적당 중량 60g/m<sup>2</sup>가 되도록 도포하였다. 도포 후, 70°C에서 2분간 예비 건조시켜, 해도형 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 기재에 접합하고, 열 실린더 (표면 온도 130°C)에 이형지측을 접촉시켜 15초간 전 가열을 가하고, 그 후 클리어런스 1.0mm의 조건 하에서 그 열 실린더를 사용하여 열 닙하고, 다시 120°C에서 2분간의 큐어링을 하였다. 또한, 50°C에서 24시간 에이징을 한 후, 이형지를 분리하여 표면에 고분자 탄성체로 이루어지는 표피층을 가진 시트상물을 얻었다. 이 때 기재에 접합하지 않고 이형지 위에 도포, 건조시킨 표피용의 필름 중, 제1기체층인 접착층의 두께는 46μm이고, 밀도는 1.3g/cm<sup>3</sup>이었다.

[0317] 그 후, 얻어진 시트상물을 80°C의 툴루엔 중에서 딥과 닙을 반복하고, 해도형 섬유의 해성분인 폴리에틸렌 성분을 용해 제거하여 해도형 섬유를 극세화하였다. 그 후, 90°C의 온수 중에서 기재에 함유되어 있는 툴루엔을 공비 제거하고, 120°C의 열풍 챔버로 건조시켜, 극세 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 시트상물을 얻었다. 이 때 시트상물의 면적 수축은 7%이었다.

[0318] 또한 얻어진 시트상물의 표면에 실시예 5와 동일하게, 폴리우레탄 수지를 그라비아 롤로 도포하고, 유연제를 부여하여 비빔 가공을 하였다.

[0319] 얻어진 은 부착조 피혁형 시트상물은 소프트하며 탄성이 있어, 표면의 은면층의 좌굴감이 양호한 것으로 되었다. 또한 이 표면에서의 접착 박리 성능은 25N/cm로 양호한 결과가 얻어졌다. 또한, 그 표면의 단면을 현미경으로 관찰한 바, 실시예 6과 동일하게 극세 섬유속이 존재하고, 극세 섬유와 고분자 탄성체는 실질적으로 비접합화되어 있었다. 또한, 섬유속이 침입하지 않은 수 분산체 (1)로 이루어지는 고분자 탄성체 필름층은 다공화되어 있지만, 섬유속이 침입하고 있는 수 분산체 (2)로 이루어지는 고분자 탄성체 접착층 (제1기체층)에서는 다공화되어 있지 않고, 그 표피층의 전체 두께는 평균 154.5μm이었다. 필름층이 100μm, 제1기체층이 54.5μm이다. 물성을 표 3에 함께 나타내었다.

[0320] 비교예 4

[0321] 해도형 복합 섬유와 다공질 고분자 탄성체로 이루어지는 섬유 시트 기재를 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0322] 이어서, 표피층을 갖지 않는 기재를 80°C의 툴루엔 중에서 딥과 닙을 반복하여 해도형 섬유의 해성분인 폴리에틸렌 성분을 용해 제거하여 해도형 섬유를 극세화하였다. 그 후, 90°C의 온수 중에서 기재에 함유되어 있는 툴루엔을 공비 제거하여 120°C의 열풍 챔버로 건조시켜 표면에 고분자 탄성체의 층을 갖지 않는 극세 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 기재용 시트상물을 얻었다.

[0323] 한편, 실시예 4와 동일한 필름층용 용액 (1) (농도 15%)을 사용하고, 이형지 (AR-74M) 위에 단위 면적당 중량 130g/m<sup>2</sup> (wet)으로 도포하여, 처음에 100°C에서 3분간 건조시켰다. 이 때 얻어진 고분자 탄성체 필름층의 두께는 평균 15.0μm이고, 밀도는 1.3g/cm<sup>3</sup>이었다.

[0324] 다음에 얻어진 필름 위에, 실시예 4와 동일한 바인더 용액 (1)을, 단위 면적당 중량 100g/m<sup>2</sup> (wet)로 도포하고, 그 위에 극세 섬유와 고분자 탄성체로 이루어지는 기재용 시트상물을 접합한 후, 100°C에서 30초 건조시키고, 이어서 70°C에서 48시간 에이징을 한 후, 12시간 방치 냉각을 하고, 이형지를 분리하여 표면에 고분자 탄성체의 층을 가진 시트상물을 얻었다. 이 때 기재에 접합하지 않고 이형지 상에 도포, 건조시킨 표피용의 필름 중, 제1기체층인 접착층의 두께는 37.7μm이고, 밀도는 1.0g/cm<sup>3</sup>이었다.

[0325] 그 후 얻어진 시트상물의 표피층을 갖는 표면에, 100% 신장 응력이 350N/cm인 폴리우레탄 수지를 200메시의 그라비아 롤로 마무리한 후, 유연제를 부여하여 비빔 가공을 하였다.

[0326] 얻어진 부착조 피혁형 시트상물은 좌굴감은 양호하지만, 표면의 땅김감이 있어 딱딱한 것으로 되었다. 또한 이 표면에서의 접착 박리 성능은 18N/cm로 조금 낮은 결과가 얻어졌다. 또한, 그 표면의 단면을 현미경으로 관찰한 바, 표피층에 존재하는 극세 섬유는 일부가 다발 형상으로 존재하고 있지만, 극세 섬유속 중에 고분

자 탄성체가 들어가, 섬유와 고분자 탄성체가 접합화되어 있는 것이었다. 또한, 표피층을 구성하는 고분자 탄성체는 비다공 구조이고, 그 두께는 평균  $56.5\mu\text{m}$  이었다. 물성을 표 3에 함께 나타내었다.

표 3

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 4
두께 $\mu\text{m}$	1.06	1.11	1.15	1.25	0.97
중량 $\text{g}/\text{m}^2$	334	357	347	359	324
표피층 두께 $\mu\text{m}$ (그중 기본층 이외의 두께)	34.8 (-)	65.3 (11.5)	45.0 (6.9)	154.5 (100.0)	56.5 (15.0)
제 1 기체층 두께	34.8	53.8	38.1	54.5	(41.5)
인장 장력 세로 $\text{N}/\text{cm}$	129.9	137.6	137.6	128.7	117.5
가로 $\text{N}/\text{cm}$	93.8	95.5	95.5	89.7	92.3
신장률 세로 %	72.0	78.0	78.0	79.0	70.0
가로 %	99.0	117.0	117.0	109.0	107.0
$\sigma_5$ 세로 $\text{N}/\text{cm}$	6.8	4.3	4.7	5.3	5.9
가로 $\text{N}/\text{cm}$	1.5	1.1	1.1	1.3	2.4
$\sigma_{20}$ 세로 $\text{N}/\text{cm}$	34.9	31.4	31.4	30.6	31.0
가로 $\text{N}/\text{cm}$	11.1	8.5	8.5	9.5	11.5
$\sigma_{20} / \sigma_5$ 세로 / 가로	5.1/7.4	7.3/7.7	6.7/7.7	5.8/7.3	5.3/4.8
박리 강도 $\text{N}/\text{cm}$	29	27	26	25	18
외관	7	7	7	7	7
좌굴감	9	7	7	7	7
소프트감	7	7	9	7	3
탄성감	7	5	5	7	5
마모 회	5000	1 만 이상	5500	1 만 이상	5000
표면 구멍수 개/ $\text{mm}^2$	0	0	0	0	0
통기량 $1/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$	0	0	0	0	0
내수압 $\text{kPa}$	29.4	27.9	28.9	28.2	30.9
투습도 $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24\text{hr}$	120	150	130	170	140
방오성 급	5	5	5	5	5

## [0328] 실시예 9

[0329] 해도형 섬유와 다공질 고분자 탄성체로 이루어지는 섬유 시트 기재를, 섬도 8.8dtex의 해도형 복합 섬유를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 제조하였다.

[0330] 한편, 충실층용의 고분자 탄성체의 용액으로서, 실시예 4와 동일한 고분자 탄성체 (2)의 필름층용 용액 (1) (농도 15%)을 사용하였다.

[0331] 또한 다공층용의 고분자 탄성체의 용액으로서, 실시예 4와 동일한 100% 신장 응력이  $325\text{N}/\text{cm}^2$ 인 고분자 탄성체 (2)를 사용하고, 고분자 탄성체 (2) 100부, DMF 40부, 메틸에틸케톤 60부로 배합한 용액 중에 폴리에틸렌의 미분말 (플로센 UF-80 중위 입도 20~30 마이크론)을 20부 분산시킨 필름층용 배합액 (2)을 제조하였다.

[0332] 또한 바인더층용의 배합액으로서, 100% 신장 응력이  $245\text{N}/\text{cm}^2$ 인 가교형 폴리우레탄 수지를 사용한 실시예 4와 동일한 바인더용 용액 (1)을 사용하였다.

[0333] 충실층용에 필름층용 용액 (1)을 이형지 (AR-74M, 아사히 롤 (주) 제) 위에, 이론상의 두께가  $12.0\mu\text{m}$ 가 되도록, 도포량 단위 면적당 중량  $100\text{g}/\text{m}^2$  (wet)로 도포하여  $70^\circ\text{C}$ 에서 3분간 건조시켰다. 이어서 그 위에, 다공층용의 톨루엔에 용해되지 않지만 잘 펴운하는 고분자 탄성체 (2)의 필름층용 배합액 (2)을 이론상의 두께가  $12.0\mu\text{m}$ 가 되도록, 도포량 단위 면적당 중량  $100\text{g}/\text{m}^2$  (wet)로 도포하여  $70^\circ\text{C}$ 에서 3분간 건조시켰다.

또한 그 위에 접착용의 바인더 용액 (1)을, 이론상 바인더층의 두께가  $49.0\mu\text{m}$ 가 되도록, 도포량 단위 면적당 중량  $130\text{g}/\text{m}^2$  (wet)로 도포하고, 그 위에 미리 제조해 둔 상기 섬유 시트 기재를 접합한 후,  $100^\circ\text{C}$ 에서 30초 건조시키고, 이어서  $70^\circ\text{C}$ 에서 48시간 에이징을 한 후 12시간 방치 냉각을 하고 이형지를 분리하여 표면측부터 충실한 제 1 층, 폴리에틸렌 미립자를 갖는 제 2 층, 고분자 탄성체의 바인더층으로 이루어지는 3 층의 표피 구조를 갖는 기재를 얻었다.

[0334] 얻어진 3 층의 표피 구조를 갖는 기재를 80°C 의 툴루엔 중에서 딥파 넙을 반복하여 복합 섬유의 해 성분인 저밀도 폴리에틸렌 성분을 용해 제거하여 복합 섬유를 극세화하는 동시에, 고분자 탄성체의 층에 분산되어 있는 폴리에틸렌의 미분말 성분을 용해 제거하여 제 2 층의 다공화를 하였다. 그 후, 90°C 의 온수 중에서 기재에 함유되어 있는 툴루엔을 공비 제거하여 120°C 의 열풍 챔버로 건조시키고, 이어서 유연제, 발수제를 부여하여 비빔 가공을 하여 소프트하며 표면 좌굴감이 양호한 은 부착조 피혁형 시트상물을 얻었다.

[0335] 얻어진 은 부착조의 피혁형 시트상물의 표면에는 평균 직경  $3.2\mu\text{m}$  의 구멍이 단위 면적 ( $1\text{mm}^2$ ) 당 84 개 형성되어 있는 것을 기재 표면의 전자 현미경 사진으로 확인하였다. 또한, 이 기재 단면의 전자 현미경 사진을 통해, 표피층에 형성되어 있는 구멍에 있어서 외접원 직경의 내접원 직경에 대한 비는 1.1~1.7 의 범위인 것을 확인하였다. 이 시트는 소프트하며 표면 좌굴감이 양호한 것으로 되었다. 또한 이 시트에 있어서의 통기 성능은 낮지만, 내수압은 높고, 공기도 물도 통과시키지 않는 시트인 것이 확인되었다. 한편 이 시트의 투습 성능은 양호한 결과가 얻어져, 표면으로부터 물이 진입하기 어렵고 내부의 습기를 표면으로 투과시키는 기능을 가진 시트인 것이 확인할 수 있었다. 또한 이 기재의 표면의 방오성은 높아 오염되기 어려운 표면이었다. 여기서 얻어진 은 부착조 피혁형 시트상물의 물성을 표 4에 정리하였다.

[0336] 실시예 10

[0337] 바인더총용의 배합액으로서, 실시예 4의 바인더 용액 (1)에 폴리에틸렌의 미분말을 배합한 고분자 탄성체 크리스본 TA265 20 부, 고분자 탄성체 크리스본 TA290 80부, 콜로네이트 L 15 부, 그리스본 액셀 T 3 부, 디메틸 포름아미드 10 부의 용액 중에 폴리에틸렌의 미분말 UF-80 을 10 부 분산시킨 바인더 용액 (2)을 사용한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 피혁형 시트상물을 제조하였다.

[0338] 얻어진 은 부착조 피혁형 시트상물의 표면에는 평균 직경  $3.6\mu\text{m}$  의 구멍이 단위 면적 ( $1\text{mm}^2$ ) 당 93 개 형성되어 있는 것을 기재 표면의 전자 현미경 사진으로 확인하였다. 또한, 이 기재 단면의 전자 현미경 사진을 통해, 표피층에 형성되어 있는 구멍에 있어서 외접원 직경의 내접원 직경에 대한 비는 1.1~1.6 의 범위인 것을 확인하였다. 이 시트의 두께는  $1.24\text{mm}$ , 중량은  $436\text{g/cm}^2$  이 되고, 소프트하며 표면 좌굴감이 양호한 것으로 되었다. 여기서 얻어진 은 부착조 피혁형 시트상물의 물성을 표 4에 정리하였다.

[0339] 실시예 11

[0340] 제 1 층용 배합액으로서, 실시예 9와 동일한 총실총용의 필름총용 용액 (1)을 사용하는 대신에, 실시예 9의 다공총용의 필름총용 배합액 (2)을 사용하고, 제 3 층용 배합액으로서, 실시예 10의 폴리에틸렌의 미분말을 함유하는 바인더 용액 (2)을 사용한 것 이외에는 실시예 9 및 실시예 10과 동일하게 3 층의 표피층을 갖는 피혁형 시트상물을 제조하였다.

[0341] 얻어진 은 부착조의 피혁형 시트상물의 표면에는 평균 직경  $5\mu\text{m}$  이상의 구멍이 단위 면적 ( $1\text{mm}^2$ ) 당 1,000 개 이상 형성되어 있는 것을 기재 표면의 전자 현미경 사진으로 확인하였다. 또한, 이 기재 단면의 전자 현미경 사진을 통해 제 1 층이 다공층인 것을 확인하였다. 또한, 이 피혁형 시트상물은 소프트하며 표면 좌굴감이 양호한 것으로 되었다. 이 기재에 있어서의 통기도 및 투습도는 양호한 결과가 얻어져, 이 기재를 사용하여 제조한 구두를 착용하면 그 내부가 쾌적한 경향의 것으로 되었다. 여기서 얻어진 은 부착조 피혁형 시트상물의 물성을 표 4에 함께 나타낸다.

표 4

	실시예 9	실시예 10	실시예 11
두께 $\text{mm}$	1.23	1.24	1.21
중량 $\text{g}/\text{m}^2$	432	436	429
제 1 층 (표피층) 두께 $\mu\text{m}$	12.0	12.0	12.0
미립자 첨가 유무	무	무	유
제 2 층 (표피층) 두께 $\mu\text{m}$	12.0	12.0	12.0
미립자 첨가 유무	유	유	유
제 1 기체층 (바인더층) 두께 $\mu\text{m}$	49.0	49.0	49.0
미립자 첨가 유무	무	유	유
외관	7	7	7
좌굴감	7	7	7
소프트감	8	8	8

마모 급	4	4	3
표면 구멍수 개/ $\text{mm}^2$	84	93	1000 이상
표면 구멍 직경 $\mu\text{m}$	3.2	3.6	5 이상
통기량 $1/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$	0.04	0.05	1.80
내수압 kPa ( $\text{mmH}_2\text{O}$ )	25.5 (2600)	26.5 (2700)	6.9 (700)
투습도 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$	2120	2700	4080
방오성 급	4	4	3